

Über die Fluoreszenz von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-
dioxyden und 2-Aryl-cumaronen sowie weiteren,ähn-
lich gebauten Verbindungen

Peter N i c k e l

aus

Groß-Strehlitz O/S

1961

E - M. 1961

Über die Fluoreszenz von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-
dioxyden und 2-Aryl-cumaronen sowie weiteren, ähn-
lich gebauten Verbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Peter N i c k e l

aus

Groß-Strehlitz O/S

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung : 19. Juli 1961.

Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1958 bis Mai 1961 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.
O. D a n n, bin ich für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	1
I) Über die Fluoreszenz von 2-Aryl-thionaph- then-1.1-dioxyden, 2-Aryl-cumaronen und weiteren, ähnlich gebauten Verbindungen ..	2
A) Beschreibung der Apparatur	3
B) Wahl der Meßbedingungen .	
1. Küvettenstellung	4
2. Wahl der Anregung	8
3. Wahl der Konzentration	8
4. Einstellung und Konstanz des Spektro- photofluorometers	11
5. Messung der UV-Absorption	12
C) Korrektur der Meßergebnisse	12
Tabelle 5 Korrekturfaktoren	24
D) Zusammenstellung der Meßergebnisse	25
Tabelle 6	28-62
E) Diskussion der Meßergebnisse	65
1. 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde	65
2. 2-Aryl-cumarone, 2-Aryl-benzotriazole und weitere, ähnlich gebaute Verbindungen	68
3. Vergleich der Meßergebnisse mit Mes- sungen anderer Autoren	71
Tabelle 7	72
II) Prüfung der Szintillatoreigenschaften eini- ger Verbindungen mit ^{137}Cs -Anregung	73
III) Photodimerisation von 2-Phenyl-thionaph- then-1.1-dioxyden	76
Darstellung des Photodimeren von 2-p- Bromphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd	80

IV) A)	Zur Struktur von Thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen	81
B)	Darstellung Diphenyl-substituierter Thio- pheno-thionaphthene und deren S.S.S'.S'- Tetroxyde	85
C)	Darstellung von Dithionaphtheno-2'.3': 1.2- 2".3": 4.5-benzol-1'.1'.1".1"-tetroxyd; Diacetyl- und Dibenzoyl-benzidinsulfon ...	87
D)	Versuchsteil	88
1)	Darstellung von 1.4-Diäthyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-diäthyl-benzol; 1.2-Diäthyl-benzol und Hexabrom-1.2- diäthyl-benzol	88
2)	Darstellung des Kaliumsalzes der Diphe- nyl-disulfid-4.4'-disulfosäure	90
3)	Darstellung und Entschwefelung von Thio- pheno-2'.3': 5.4-thionaphthen; Bromie- rung des Entschwefelungsproduktes	90
4)	Darstellung von 2.5'-(bzw. -3.4')-Diphe- nyl-[thiopheno-2'.3': 6.7-(oder -2'.3': 6.5)-thionaphthen], 2.5'-(bzw. -3.4')- Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 5.4- (oder -2'.3': 5.6)-thionaphthen] sowie deren 1.1.1'.1'-Tetroxyde	93
5)	Darstellung von 1.4-Diphenacylmercapto- 2.5-dichlorbenzol	96
6)	Darstellung von Dithionaphtheno-2'.3': 1.2-2".3": 4.5-benzol-1.1.1'.1'- tetroxyd	97
7)	Darstellung von N.N'-Diacetyl- und N.N'-Dibenzoyl-benzidinsulfon	98
	Literaturverzeichnis	100
	Lebenslauf	105

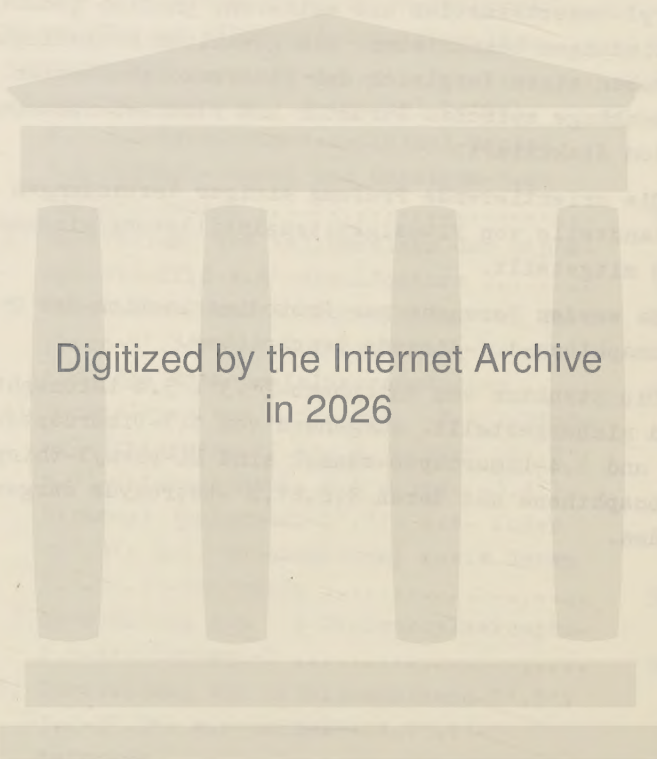
Zusammenfassung

Es werden Fluoreszenzmessungen an Lösungen von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyden, 2-Aryl-cumaronen, 2-Aryl-benzotriazolen und weiteren, ähnlich gebauten Verbindungen beschrieben. Die gewählten Meßbedingungen erlauben einen Vergleich der Fluoreszenzausbeuten. Zusammenhänge zwischen Struktur und Fluoreszenzausbeute werden diskutiert.

Die orientierende Prüfung einiger Verbindungen als Bestandteile von Flüssigkeitsszintillatormischungen wird mitgeteilt.

Es werden Versuche zur Photodimerisation der 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde beschrieben.

Die Struktur von Thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen wird sichergestellt. Ausgehend von 1.3-Dimercapto-benzol und 1.4-Dimercapto-benzol sind Di-phenyl-thiopheno-thionaphthene und deren S,S,S',S'-tetroxyde dargestellt worden.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I) Über die Fluoreszenz von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyden, 2-Aryl-cumaronen und weiteren, ähnlich gebauten Verbindungen.

In neuerer Zeit sind eine Vielzahl von fluoreszierenden Verbindungen auf ihre Verwendbarkeit in Flüssigszintillatoren untersucht worden. Besonders von H. K a l l m a n n und M. F u r s t ¹⁻⁴⁾ und D.G. O t t, F.N. H a y e s und Mitarbeitern ⁵⁻¹⁰⁾ liegen umfangreiche Arbeiten auf diesem Gebiet vor. Die meisten Untersuchungen wurden mit β -Strahlern als anregender Energiequelle durchgeführt. D.G. O t t, F.N. H a y e s, V.N. K e r r und R.W. B e n z ⁷⁾ haben gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen die durch radioaktive Anregung erhaltenen Szintillationsspektren die gleiche Form besitzen, wie die durch UV-Anregung erhaltenen Fluoreszenzspektren. Daher können durch die viel leichter meßbaren Fluoreszenzspektren solche Substanzen ausgewählt werden, deren Verwendung in Flüssigszintillatoren aussichtsreich erscheint. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Fluoreszenzspektren von Lösungen einer Reihe substituierter 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde, 2-Aryl-cumarone, 2-Aryl-benzotriazole und weiterer, ähnlich gebauter Verbindungen gemessen.

A) Beschreibung der Apparatur.

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spektrophotofluorometer der Firma ZEISS, Oberkochen, gemessen. Das Gerät ist folgendermaßen aufgebaut:

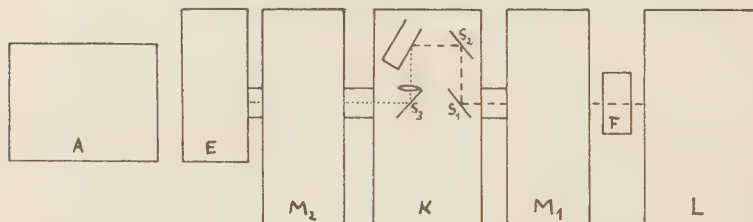


Abbildung 1

L Lampengehäuse mit Xenonhochdruckbrenner XBO 501; F wassergekühltes Filter; M_1 Monochromator M 4 Q II ohne Schwingblende; K Küvettengehäuse mit Küvette in Schrägstellung; S_1 , S_2 , S_3 Spiegel; M_2 Monochromator M 4 Q II; E Empfängergehäuse mit Photomultiplier RCA 1 P 28; A Anzeigergerät; M_2 , E, A normale Bestandteile eines Spektralphotometers PMQ II.

Als Lichtquelle zur Fluoreszenzanregung dient ein Xenonhochdruckbrenner XBO 501 der Firma OSRAM (L in Abb.1). Dessen Licht passiert ein wassergekühltes Filter (F in Abb.1), welches die ultraroten und sichtbaren Anteile praktisch völlig absorbiert und die kurzwellig ultravioletten Anteile ab Wellenzahl $35\,000\text{ cm}^{-1}$ ($285\text{ m}\mu$) zu etwa 80 % und ab Wellenzahl $38\,000\text{ cm}^{-1}$ ($263\text{ m}\mu$) praktisch völlig absorbiert. Die verbleibende UV-Strahlung wird in dem Monochromator M_1 zerlegt. Das den Monochromator verlassende Lichtbündel fällt über die Spiegel S_1 und S_2 in horizontaler Richtung auf die 1 cm Quarzküvette im Küvettengehäuse K. Das die Küvette in vertikaler Richtung verlassende Licht wird

über eine Sammellinse und den Spiegel S_3 auf den Spalt des Monochromators M_2 eines normalen Spektralphotometers PMQ II geleitet. Das Gerät erlaubt zwei Anordnungen der Küvetten:

1) Senkrechte Meßanordnung: Die Küvetten stehen senkrecht; das anregende Licht fällt horizontal auf eine Küvettenfläche. Das aus dem Boden der Küvette austretende Fluoreszenzlicht wird gemessen.

2) Schräge Meßanordnung (vgl. Abb.1): Die Küvetten stehen etwa 18° gegen die Vertikale geneigt; das anregende Licht fällt in horizontaler Richtung auf eine Küvettenfläche. Das von der gleichen Fläche in vertikaler Richtung ausgestrahlte Fluoreszenzlicht wird gemessen.

Die Spiegel S_1 und S_2 sind verstellbar. Zur Erzielung maximaler Ausschläge am Anzeigegerät sind bei senkrechter und schräger Meßanordnung leider verschiedene Spiegeleinstellungen erforderlich. Die Spiegel wurden so eingestellt, daß bei Messungen an schräggestellten Küvetten ein maximaler Ausschlag am Anzeigegerät erzielt wurde.

B) Wahl der Meßbedingungen.

1) Küvettenstellung:

Die senkrechte Meßanordnung eignet sich nur zur Messung der Fluoreszenz sehr verdünnter Lösungen. ($c \ll 10^{-5}$ Mol/l). Bei so geringen Konzentrationen wird in einer Schichtdicke von 1 cm nur ein Bruchteil des anregenden Lichtes absorbiert; es kann eine annähernd gleichmäßige Absorption innerhalb der Schichtdicke angenommen werden. Der in einer bestimmten Schichtdicke erzeugte Fluoreszenzlichtstrom ist dem in der gleichen Schichtdicke absorbierten Anteil des Erregungslichtes proportional (Gesetz von K n o b l a u c h ¹⁵⁾). Bei annähernd gleichmäßiger Absorption des Erregungslichtes in-

nerhalb einer Schichtdicke ist auch der erzeugte Fluoreszenzlichtstrom annähernd gleichmäßig innerhalb der gleichen Schichtdicke verteilt. Der Küvettenboden und damit auch der Spalt des Monochromators M_2 werden daher in diesem Falle vom Fluoreszenzlicht annähernd gleichmäßig ausgeleuchtet sein. In diesem Bereich geringer Konzentration und Absorption herrscht eine für analytische Messungen sehr erwünschte, annähernd lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzlichtintensität sowie des Ausschlages am Anzeigegerät von der Konzentration des gelösten, fluoreszierenden Stoffes ^{13,12}).

Bei hohen Konzentrationen wird das anregende Licht zum größten Teil in einer sehr dünnen Schicht absorbiert. Der Küvettenboden wird deshalb vom erzeugten Fluoreszenzlichtstrom sehr ungleichmäßig ausgeleuchtet, desgleichen der Spalt des Monochromators M_2 . Infolgedessen hängen die Ausschläge am Anzeigegerät entscheidend ab von der Eindringtiefe der anregenden Strahlung.

Die mittlere Eindringtiefe (Reichweite¹⁶⁾) des Lichtes ist physikalisch definiert als der Weg $\tilde{d}$, längs dem die Strahlungsleistung eines Parallellichtbündels auf $1/e = 1/2,718 \approx 37\%$ absinkt. Sie ist gleich dem Kehrwert der Absorptionskonstanten K :

$$K = \frac{2,303}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

für Lösungen gilt:

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich:

$$K = \frac{2,303}{d} \cdot \epsilon \cdot c \cdot d$$

$$K = 2,303 \cdot \epsilon \cdot c \quad \text{für } \tilde{d} = \frac{1}{K} \text{ folgt danach}$$

$$\text{mittlere Eindringtiefe } \tilde{d} = \frac{1}{2,303 \cdot \epsilon \cdot c} \quad [\text{cm}]$$

I_0 Intensität des Lichtstromes vor Durchgang durch die Probe; I Intensität des Lichtstromes nach Durchgang durch die Probe; ϵ molarer Extinktionskoeffizient; c Konzentration in Mol/l; d Schichtdicke in cm.

Da die mittlere Eindringtiefe umgekehrt proportional ist dem molaren Extinktionskoeffizienten, sind die Meßergebnisse stark abhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Ausschläge am Anzeigegerät im Fluoreszenzmaximum von der Wellenzahl des anregenden Lichtes am Beispiel des 2-p-Chlorphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyds.

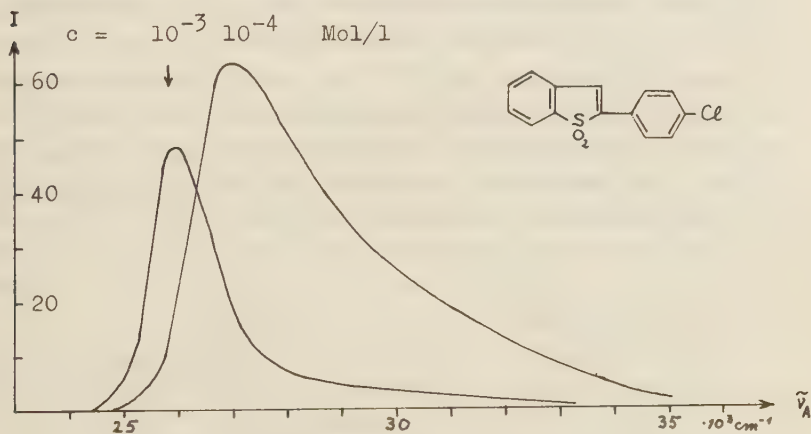


Abbildung 2

I Ausschlag am Anzeigegerät in % des Maximalausschlages des Gerätes = 100.

Bei der Berechnung der mittleren Eindringtiefen des anregenden Lichtes der Wellenzahlen, bei denen ein höchster Ausschlag des Anzeigegerätes registriert wurde, ergab sich, daß die mittlere Eindringtiefe in diesen Fällen annähernd gleich der Schichtdicke (1 cm) war. In Tabelle 1 ist diese Abhängigkeit für 2-p-Chlorphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd angegeben:

Konzentration Mol/l	optimale Anregung 10^3 cm^{-1}	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	mittlere Ein- dringtiefe $\bar{d}$ mm
10^{-3}	26,0	0,42	10,3
10^{-4}	27,0	4,15	10,5

Tabelle 1

Die senkrechte Meßanordnung der Küvetten ist für Fluoreszenzmessungen, die einen Vergleich der Fluoreszenzausbeuten (= Quantenausbeuten der Fluoreszenz) verschiedener Substanzen erlauben sollen, sehr viel ungeeigneter als die schräge Meßanordnung.

Nach Th. Förster¹³⁾ ist es für solche Messungen am günstigsten, das anregende Licht unter einem mittleren Winkel von 30° auf die Küvettenwand fallen zu lassen, von der das in der Normalenrichtung ausgestrahlte Fluoreszenzlicht gemessen wird (Abb. 3a).



Abbildung 3

Meßanordnung der Küvetten a) nach Th. Förster¹³⁾; b) schräge Küvettenstellung im Spektrophotofluorometer von ZEISS; — anregendes Licht; - - - - - gemessenes Fluoreszenzlicht.

Bei der schrägen Meßanordnung der Küvetten im verwendeten Gerät von ZEISS fällt das anregende Licht unter einem Winkel von etwa 18° auf die Küvettenfläche, von der das unter einem Winkel von etwa 72° ausgestrahlte Fluoreszenzlicht gemessen wird (b in Abb.3).

2) Wahl der Anregung:

Die Apparatur erlaubt eine Anregung der Fluoreszenz mit beliebigem, monochromatischem Licht im Wellenzahlbereich $25\,000 - 35\,000\text{ cm}^{-1}$ ($400\text{--}290\text{ m}\mu$). In diesem Bereich nimmt die Intensität der im Gerät gelieferten, anregenden Strahlung annähernd gleichmäßig ab. Bei Anregung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge, müßte diese Intensitätsabnahme genau bekannt sein. Außerdem ändert sich beim Wechsel der Wellenlänge des anregenden Lichtes die Geometrie der Optik, womit eine weitere, schwer zu berücksichtigende Beeinflussung der Meßergebnisse verbunden wäre¹²⁾. Es ist daher zweckmäßig, zur Fluoreszenzanregung monochromatisches Licht nur einer Wellenlänge zu wählen, das von allen zu untersuchenden Substanzen einer Versuchsserie gut absorbiert wird. Die Emissionsintensität des Lichtbogens muß bei der gewählten Wellenlänge noch genügend hoch sein, um die Messungen bei relativ niedriger Verstärkung des Gerätes ausführen zu können. Es wurde eine Anregung mit Licht der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 32\,000\text{ cm}^{-1}$ ($313\text{ m}\mu$) gewählt, für die beide Bedingungen einigermassen erfüllt sind. In den Tabellen S. 28ff ist bei den Meßergebnissen auch der Extinktionskoeffizient für die Wellenzahl des anregenden Lichtes (ϵ_A) angegeben und die daraus nach S. 5 berechnete, mittlere Eindringtiefe des anregenden Lichtes, die ein Maß für die Vollständigkeit der Absorption der anregenden Strahlung darstellt.

3) Wahl der Konzentration:

Bei völliger Absorption des anregenden Lichtes in der Küvette wird die Leuchtdichte der Vorderfläche einer fluoreszierenden Lösung konzentrationsunabhängig, sofern keine Konzentrationslöschung der Fluoreszenz eintritt. Die Leuchtdichte ist dann bei konstanter Intensi-

tät des anregenden Lichtes ein relatives Maß für die Quantenausbeute der Fluoreszenz ¹³⁾.

Die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen ist daher mindestens so hoch zu wählen, daß in der Küvette das anregende Licht praktisch vollständig absorbiert wird. Sie muß andererseits aber so niedrig sein, daß noch keine merkliche Konzentrationslöschung auftritt. Zur Ermittlung des günstigsten Konzentrationsbereiches wurde die Fluoreszenz einer Reihe von Verbindungen an Lösungen im Konzentrationsbereich von 10^{-5} Mol/l bis zur Sättigungskonzentration gemessen (10^{-2} - 10^{-1} Mol/l ^{x)}). Abbildung 4 (Seite 10) zeigt die Abhängigkeit der Ausschläge am Anzeigegerät im Fluoreszenzmaximum der jeweiligen Verbindung von der Konzentration. Bei einer Konzentration von 10^{-3} Mol/l wird bei allen untersuchten Substanzen die maximale Fluoreszenzintensität beobachtet. Eine deutliche Konzentrationslöschung tritt erst bei höheren Konzentrationen auf. Es wurde daher für die Messungen eine einheitliche Konzentration der Lösungen von 10^{-3} Mol/l gewählt.

Da die Fluoreszenzausbeute vom Lösungsmittel abhängt ¹³⁾, ist ein Vergleich der Fluoreszenz zweier Substanzen strenggenommen nur zulässig, wenn bei den Messungen das gleiche Lösungsmittel verwendet wurde. Bei unseren Messungen wurde, soweit es die Löslichkeit der Substanzen zuließ, Toluol ^{xx)} als Lösungsmittel verwendet, für schwer lösliche Substanzen Dimethylformamid ^{xxx)}.

x) Die Löslichkeit in Toluol bei Zimmertemperatur beträgt in Mol/l bei: Anthracen $8,7 \cdot 10^{-2}$; Nr.2 $6,2 \cdot 10^{-2}$; Nr.3 $6,6 \cdot 10^{-2}$; Nr.20 $5,6 \cdot 10^{-2}$; Nr.26 $7,9 \cdot 10^{-2}$; Nr.84 $1,4 \cdot 10^{-2}$; Nr.95 $1,0 \cdot 10^{-2}$; Nr.164 $1,4 \cdot 10^{-2}$.

xx) Toluol zur Analyse der Firma E.MERCK, Darmstadt.

xxx) destilliert über eine 1 m Kolonne, gefüllt mit Raschig-Ringen aus Glas.

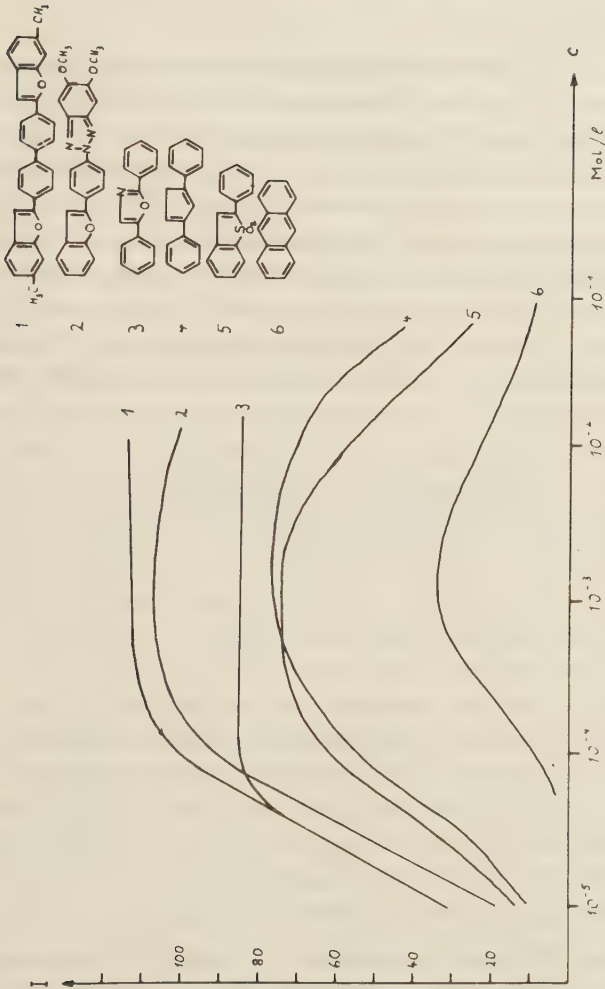


Abbildung 4

I Ausschläge am Anzeigergerät im Fluoreszenzmaximum der jeweiligen Verbindung in Abhängigkeit von der Konzentration c.

4) Einstellung und Konstanz des Spektrophotofluorometers:

Als Fluoreszenzstandard für alle Messungen diente eine 10^{-3} molare Lösung von 2,5-Diphenyl-oxazol^{8,14)} in Toluol. Das Anzeigegerät wurde auf den halbmaximalen Ausschlag 50,0 (50 % des Maximalausschlages) im Fluoreszenzmaximum bei Wellenzahl $27\,400\text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Dazu waren folgende Apparateeinstellungen erforderlich, die bei allen Messungen beibehalten wurden. Anregung: Lampenstrom 22 Ampère; Monochromator M_1 Einstellung $\tilde{\nu}\,32\,000\text{ cm}^{-1}$, Spaltbreite 2,0 mm, Messung: Monochromator M_2 Spaltbreite 0,2 mm; Anzeigegerät Verstärkung 10/10/I¹⁷⁾. Küvetten in Schrägstellung.

Die Lösungen befanden sich in rechteckigen Quarzküvetten^{+) (10x10x45 mm³)}. Während der Messung jeder Substanz wurde eine Küvette mit der Standardlösung wiederholt gemessen. Die Abweichungen vom Ausschlag 50,0 bei $\tilde{\nu} = 27\,400\text{ cm}^{-1}$ ($365\text{ m}\mu$), die hauptsächlich auf ein leichtes Flackern des Lichtbogens zurückzuführen waren, gingen selten über einen Skalenteil hinaus. Bei seltenem, stärkerem Flackern, das sofort leicht an Schwankungen im Anzeigegerät erkenntlich war, wurde der Xenonhochdruckbrenner für mehrere Stunden abgestellt. Nach der Betriebsanleitung für Xenonhochdruckbrenner XBO 501 ist ein Betriebsstrom bis 29 Ampère zulässig. Erfahrungsgemäß brannte der Lichtbogen jedoch bei einem Betriebsstrom von 22 Ampère am ruhigsten.

Die Fluoreszenzmessungen erfolgten im allgemeinen in einem Wellenzahlabstand von 500 cm^{-1} , in der Umgebung der Maxima und Minima von 100 cm^{-1} . Die Ausschläge am Anzeigegerät wurden als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ graphisch dargestellt.

+) Firma HELIMA, Müllheim (Baden).

5) Messung der UV-Absorption:

Die UV-Absorptionen wurden in einem Spektralphotometer M 4 Q der Firma ZEISS in 1 cm Küvetten gemessen. Die übliche Meßanordnung, bei der sich die Küvetten zwischen Monochromator und Empfänger befinden, ist für fluoreszierende Lösungen nicht brauchbar, da im Empfänger das durch Absorption geschwächte, monochromatische Licht und das Fluoreszenzlicht zusammen registriert werden. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die Küvetten mit Hilfe eines zusätzlichen Küvettengehäuses zwischen Lichtquelle und Monochromator angeordnet werden ^{17,19}). Die Brauchbarkeitsgrenze von Lösungsmitteln für Absorptionsmessungen liegt bei einer Extinktion $E = 0,5$ des reinen Lösungsmittels ¹⁷). Dieses wurde bei den verwandten, nicht besonders gereinigten Lösungsmitteln n-Butanol und Methanol bei Wellenzahl $\tilde{\nu} = 43\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 232\text{ m}\mu$) erreicht und bei Dimethylformamid bei $\tilde{\nu} = 37\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 270\text{ m}\mu$).

C) Korrektur der Meßergebnisse.

Die Kurven, die man erhält, wenn man die Ausschläge am Anzeigegerät als Funktion der Wellenzahl darstellt, geben noch kein vergleichbares Maß für die Fluoreszenzausbeute verschiedener Verbindungen, da in ihnen noch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Apparatur enthalten ist. Eine Eliminierung dieser Apparatekonstanten ist auf zwei Wegen möglich:

- 1) durch Eichung der Apparatur mit einem Strahlungsstandard;
- 2) durch Aufstellung einer Korrekturtabelle, die durch Vergleich korrigierter Spektren anderer Autoren mit eigenen Messungen erhalten werden kann.

Eine Eichung einer Apparatur zur Messung von Fluoreszenzspektren mit einer Wolframbandlampe wird von D.G. O t t, F.N. H a y e s, E. H a n s b u r y und V.N. K e r r ⁸⁾ angegeben. Eine ausführliche Beschreibung der Eichung einer ähnlichen Apparatur mit einer Wolframbandlampe und einem UV-Standard geben E. L i p p e r t und Mitarbeiter ¹²⁾ an. Da eine solche Eichung sehr aufwendig ist, und da einige korrigierte Spektren sich in der Literatur finden, wurde der zweite Weg zur Korrektur der Meßergebnisse gewählt. Über die Fluoreszenz des Chinins liegen genaue Messungen verschiedener Autoren vor, in neuester Zeit von G. K o r t ü m und W. H e s s ¹¹⁾ und besonders von E. L i p p e r t ¹²⁾. Dieser gibt die genauen Fluoreszenzspektren von fünf Verbindungen an, (4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, m-Dimethylamino-nitrobenzol, 3-Amino-phthalimid, Chininsulfat, β -Naphthol), die den Wellenzahlbereich von 10 000 cm^{-1} bis 30 000 cm^{-1} überstreichen. Die Fluoreszenzspektren von m-Dimethylamino-nitrobenzol, Chininsulfat und β -Naphthol wurden für die hier zu beschreibenden Messungen zur Aufstellung einer Korrekturtabelle herangezogen.

Die Spektren von E. L i p p e r t zeigen die relative, spektrale Quantenverteilung des Fluoreszenzlichtes in Prozenten der Quantenemission im Fluoreszenzmaximum ($q/q_{\text{max}} \cdot 100$) als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Bei einer solchen Darstellung der Fluoreszenzspektren ist die von der Spektralkurve und der Abszisse eingehüllte Fläche ein Maß für die relative Quantenausbeute der äußeren Fluoreszenz ^{13,8,12)} der Lösungen verschiedener Verbindungen.

Um die Fluoreszenz der eigenen Verbindungen in gleicher Weise darstellen zu können, wurden m-Dimethylamino-nitrobenzol, Chininsulfat und β -Naphthol im eigenen Spektrophotofluorometer gemessen. Die erhaltenen Ausschläge am Anzeigegerät mußten bei jeder der drei Verbindungen

mit einem von der Wellenzahl abhängigem Umrechnungsfaktor multipliziert werden, um numerische Gleichheit mit der von E. L i p p e r t ¹²⁾ angegebenen, relativen spektralen Quantenverteilung des Fluoreszenzlichtes in Prozenten der Quantenemission im Fluoreszenzmaximum, $q/q_{\max} \cdot 100$, zu erhalten, sodaß bei jeder Wellenzahl gilt: Ausschlag am Anzeigegerät x Umrechnungsfaktor = $q/q_{\max} \cdot 100$ (Tab. 2-4, S. 21-23). Der niedrigste Umrechnungsfaktor ergibt sich für den Bereich der höchsten Empfindlichkeit des Spektrophotofluorometers. Sowohl bei der Messung des Chininsulfates als auch bei der des β -Naphthols wurde dieser Bereich übereinstimmend bei $\tilde{\nu} = 23\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 435\text{ m}\mu$) gefunden. Für diesen Bereich der höchsten Empfindlichkeit wurden die ermittelten Umrechnungsfaktoren jeweils in den Korrekturfaktor 1,00 übergeführt, wobei sich nach der Beziehung, Umrechnungsfaktor x Konstante = Korrekturfaktor, für Chininsulfat eine Konstante K_1 und für β -Naphthol eine Konstante K_2 ergab. Mit diesen Konstanten wurden die Umrechnungsfaktoren multipliziert und die Korrekturfaktoren erhalten. (Tab.2 und 3, S.21, 22, Spalte e). Die Fluoreszenzkurve des m-Dimethylamino-nitrobenzols liegt außerhalb des Bereichs der höchsten Empfindlichkeit der Apparatur und schneidet sich mit der Kurve des Chininsulfates etwa bei Wellenzahl $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$. Für diesen Schnittpunkt wurde der Korrekturfaktor für m-Dimethylamino-nitrobenzol gleichgesetzt dem errechneten Korrekturfaktor für Chininsulfat nach der Beziehung, Umrechnungsfaktor m-Dimethylamino-nitrobenzol x Konstante K_3 = Korrekturfaktor Chininsulfat. Mit K_3 wurden alle Umrechnungsfaktoren des m-Dimethylamino-nitrobenzols multipliziert, um die Korrekturfaktoren der Tabelle 4, Spalte e (S. 23) zu erhalten.

Die aus den drei Fluoreszenzspektren errechneten Korrekturfaktoren stimmen in den Überlappungsbereichen

recht gut überein (Tabelle 5, S.24). Nach E. L i p= p e r t ¹²⁾ kann eine Abweichung bis 5 % erwartet werden. Mit den gemittelten Korrekturfaktoren (Tabelle 5, Spalte e, S.24) wurden die Ausschläge am Anzeigegerät multipliziert, um die Fluoreszenzspektren zu erhalten. Recht erfreulich ist die Übereinstimmung unserer Fluoreszenzspektren, die auf den Angaben von E. L i p= p e r t ¹²⁾ basieren, mit den Fluoreszenzspektren von D.G. O t t, F.N. H a y e s, E. H a n s b u r y und V.N. K e r r ⁸⁾ für drei verschiedene Verbindungen (Tabelle 7, S.72).

Bei der Aufnahme der drei Fluoreszenzspektren von m-Dimethylamino-nitrobenzol, Chininsulfat und β -Naphthol wurden die Meßbedingungen weitgehend denen von E. L i p p e r t angeglichen. Die Messungen wurden an schräggestellten 1 cm-Quarzküvetten ausgeführt. Durch passend gewählte Verstärkung wurde das Anzeigegerät bei der Messung des Chininsulfates auf Ausschlag 100,0 im Maximum der Fluoreszenz bei $\tilde{\nu} = 21\,600\text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Bei der Messung der Fluoreszenzspektren von β -Naphthol und m-Dimethylamino-nitrobenzol wurde das Anzeigegerät auf Ausschlag 50,0 im jeweiligen Fluoreszenzmaximum eingestellt, um Ausschläge über 100,0 zu vermeiden. Konstant blieben für alle drei Messungen der Lampenstrom von 22 Ampère, die Spaltbreite des Monochromators M_1 2,0 mm sowie die Spaltbreite des Monochromators M_2 0,2 mm. Die Zusammensetzung der Lösungen und die übrigen Meßbedingungen waren für die einzelnen Substanzen:

- 1) Chinin ^{x)} 10^{-3} Mol/l in n/10 Schwefelsäure; Anregung $\tilde{\nu} = 27\,400\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 365\text{ m}\mu$); Anzeigegerät Ausschlag 100,0 bei $\tilde{\nu} = 21\,600\text{ cm}^{-1}$; Verstärkung 6/10/I ¹⁷⁾.

x) Deutsche Hoffmann-La Roche A.G., Grenzach (Baden).

2) β -Naphthol ^{x)} $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l in 0,02 n Azetatpuffer p_H 4,62; Anregung $\tilde{\nu} = 32\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 313\text{ m}\mu$); Anzeigegerät Ausschlag 50,0 bei $\tilde{\nu} = 28\ 200\text{ cm}^{-1}$; Verstärkung 5/10/II ¹⁷⁾; Meßtemperatur 21°C .

3) m-Dimethylamino-nitrobenzol ¹⁸⁾ 10^{-4} Mol/l in 30 Vol.% Benzol und 70 Vol.% Cyclohexan; Anregung $\tilde{\nu} = 27\ 400\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 365\text{ m}\mu$); Anzeigegerät Ausschlag 50,0 bei $\tilde{\nu} = 18\ 400\text{ cm}^{-1}$; Verstärkung 8/10/II ¹⁷⁾.

Gemessen wurde in einem Wellenzahlabstand von 250 cm^{-1} . Der Ausschlag am Anzeigegerät in Prozenten des Maximalausschlages 100 wurde notiert. Die Berechnung der Umrechnungsfaktoren erfolgte nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} \text{Ausschlag am Anzeigegerät} \times \text{Umrechnungsfaktor} &= q/q_{\text{max}} \cdot 100 \\ \text{Umrechnungsfaktor} &= \frac{q/q_{\text{max}} \cdot 100}{\text{Ausschlag am Anzeigegerät}} \end{aligned} \quad 12)$$

Die Tabellen 2-4, S. 21-23, geben für die drei gemessenen Verbindungen der Raumerparnis halber nur für einige Wellenzahlen an: Spalte b: Ausschläge am Anzeigegerät; Spalte c: Anzahl der emittierten Quanten in Prozenten der emittierten Quanten im Fluoreszenzmaximum ($= q/q_{\text{max}} \cdot 100$) nach Angaben von E. L i p p e r t ¹²⁾; Spalte d: Umrechnungsfaktoren nach dem obigen Ansatz berechnet aus den Angaben der Spalten b und c.

Um das Ausmaß der Korrekturen möglichst gering zu halten, ist es zweckmäßig, für den Bereich der höchsten Empfindlichkeit des Spektrophotofluorometers einen Korrekturfaktor 1,00 zu wählen, sodaß die Ausschläge am Anzeigegerät unverändert übernommen werden können. Die höchste Empfindlichkeit besitzt die Apparatur in dem Wellenzahlbereich, für den in den Spalten d der Tabel-

x) 2mal aus Benzol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

len 2-4 (S.21-23) die Umrechnungsfaktoren die niedrigsten Werte annehmen. Das ist in guter Übereinstimmung in den Tabellen 2 und 3 bei Wellenzahl $23\,000\text{ cm}^{-1}$ der Fall.

In Tabelle 2 liegt der niedrigste Umrechnungsfaktor bei 0,98.

Nach dem Ansatz $0,98 \cdot k_1 = 1,000$

$$k_1 = \frac{1,000}{0,98} = 1,02$$

müssen alle Werte der Spalte d in Tabelle 2 (S. 21) mit $k_1 = 1,02$ multipliziert werden, um auf den Korrekturfaktor 1,000 für Wellenzahl $23\,000\text{ cm}^{-1}$ bezogen werden zu können. Spalte e gibt die errechneten Korrekturfaktoren an.

Die gleiche Rechenoperation wurde bei den Umrechnungsfaktoren der Tabelle 3, Spalte d (S.22) durchgeführt, die aus den Ausschlägen am Anzeigegerät bei der Messung des β -Naphthols errechnet wurden. Der niedrigste Umrechnungsfaktor in Tabelle 3, Spalte d, liegt bei 1,54. Nach dem Ansatz,

$$1,54 \cdot k_2 = 1,000$$

$$k_2 = \frac{1,000}{1,54} = 0,65 ,$$

sind alle Werte der Spalte d in Tabelle 3 mit $k_2 = 0,65$ zu multiplizieren, um auf den Korrekturfaktor 1,000 für Wellenzahl $23\,000\text{ cm}^{-1}$ bezogen werden zu können. Spalte e in Tabelle 3 gibt die errechneten Korrekturfaktoren an.

Das Fluoreszenzspektrum des m-Dimethylamino-nitrobenzols liegt außerhalb des Bereiches der höchsten Empfindlichkeit der Apparatur. Um zu einer Übereinstimmung der Korrekturfaktoren zu kommen, wurden die Korrekturfaktoren, die sich für den Schnittpunkt des m-Dimethylamino-nitrobenzolspektrums mit dem Spektrum des Chininsulfates ergaben, gleichgesetzt. Nach Abbildung 5 (S.20) liegt

der Schnittpunkt annähernd bei Wellenzahl $20\,000\text{ cm}^{-1}$. Für diese Wellenzahl wurde aus dem Chininspektrum in Tabelle 2, Spalte e, ein Korrekturfaktor 1,098 errechnet. Aus den Meßergebnissen von m-Dimethylamino-nitrobenzol ergab sich in Tabelle 4, Spalte d, für Wellenzahl $20\,000\text{ cm}^{-1}$ ein Umrechnungsfaktor 1,43. Nach dem Ansatz,

$$\begin{aligned} 1,43 \cdot k_3 &= 1,098 \\ k_3 &= \frac{1,098}{1,43} = 0,764, \end{aligned}$$

müssen die Werte in Spalte d der Tabelle 4 mit $k_3 = 0,764$ multipliziert werden. Die so erhaltenen Korrekturfaktoren der Tabelle 4, Spalte e, können mit den anderen errechneten Korrekturfaktoren (Tabelle 2,3, Spalte e) verglichen werden, wie Tabelle 5 (S.24) zeigt. Diese Gegenüberstellung der in den Spalten e der Tabellen 2-4 errechneten Korrekturfaktoren zeigt eine recht gute Übereinstimmung in den Überlappungsbereichen. Abweichungen von etwa 5 % sind nach E. L i p p e r t¹²⁾ zu erwarten. Spalte e in Tabelle 5 (S.24) gibt Mittelwerte der Korrekturfaktoren an, die fortan zur Korrektur der Meßergebnisse herangezogen wurden. Bei Differenzen zwischen den Korrekturfaktoren in den Spalten b,c,d in Tabelle 5 wurden die mit Chininsulfat in Spalte c erhaltenen als die zuverlässigeren angesehen; da Chinin recht intensiv fluoresziert, kann das Spektrum mit geringer Verstärkung gemessen werden. Bei der Messung der Fluoreszenzspektren von β -Naphthol und m-Dimethylamino-nitrobenzol mußten hohe Verstärkungen gewählt werden, wodurch sich die Meßfehler erhöhen.

Aus Spalte e der Tabelle 5 (S.24) ist ersichtlich, daß die Apparatur im Wellenzahlbereich $22\,000\text{ cm}^{-1}$ - $24\,500\text{ cm}^{-1}$ die höchste Empfindlichkeit besitzt. Bei Wellenzahl $15\,000\text{ cm}^{-1}$ beträgt die Empfindlichkeit prak-

tisch null; bei Wellenzahl $29\,500\text{ cm}^{-1}$, der Grenze des geeichten Bereiches, ist sie auf etwa 70 % der Maximalempfindlichkeit abgefallen. Für Wellenzahlen $> 29\,500\text{ cm}^{-1}$ wurde ein kontinuierlicher Abfall der Empfindlichkeit angenommen, der den extrapolierten Korrekturfaktoren für die Wellenzahlen $30\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $32\,000\text{ cm}^{-1}$ (Tab.4, Spalte e) entsprechen dürfte. Fluoreszenzspektren, die aus dem Wellenzahlbereich von $17\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $29\,500\text{ cm}^{-1}$ erheblich herausfallen, können nur zu orientierenden Vergleichen herangezogen werden.

Zur Überprüfung der zeitlichen Konstanz der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der Apparatur wurde das stark strukturierte Fluoreszenzspektrum von 2.2'-p-Phenylbis-(5-phenyloxazol) ¹⁴⁾ (POPOP) wiederholt gemessen. Die Abweichungen der einzelnen Messungen voneinander gingen nicht über 1 % der Maximalintensität (1 Skalenteil am Anzeigegerät) hinaus. Es kann daher für den Verlauf der Messungen eine konstante Empfindlichkeit der Apparatur angenommen werden.

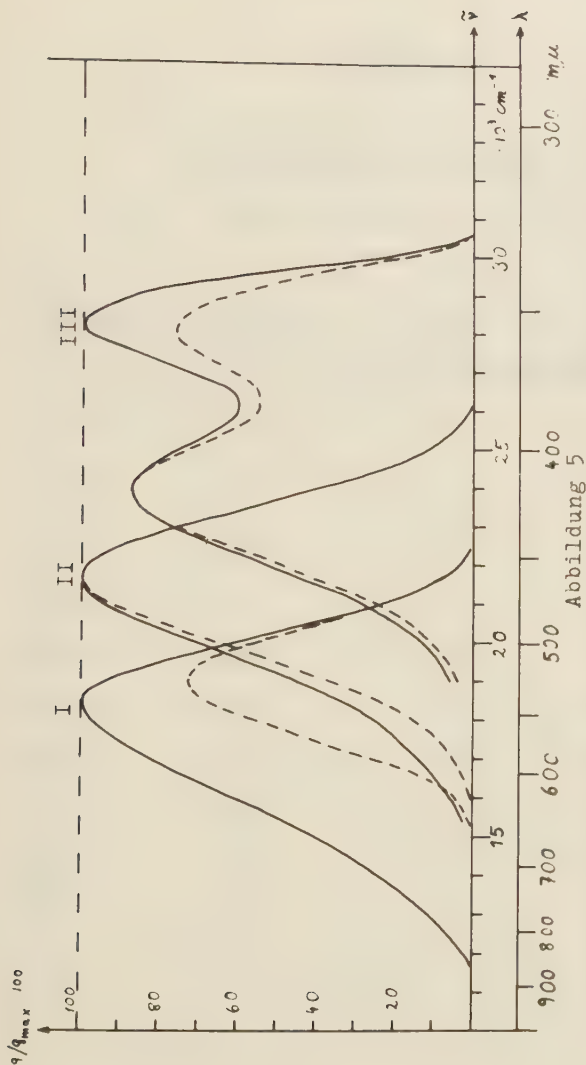


Abbildung 5

Fluoreszenzspektren von m-Dimethylamino-nitrobenzol (I), Chininsulfat (II) und B-Napthol (III) — nach E. L i p p e r t¹²⁾, — — — eigene Messungen; durch Multiplikation der Werte der gestrichelten Kurven mit den entsprechenden Korrekturfaktoren der Tabelle 5, S. 24 kommt man zu den von E. L i p p e r t angegebenen Werten.

Tabelle 2

Fluoreszenzspektrum des Chinins

Meßwerte und Korrekturfaktoren.

a	b	c	d	e
$\tilde{\nu}$	Ausschläge	$q/q_{\max} \cdot 100$	Umrechnungs-	Korrektur
10^3 cm^{-1}	am Anzeigegerät	n. Lippert	faktoren	faktoren
16,5	1,5	9,5	6,33	6,47
17,0	4,0	14,0	3,5	3,58
18,0	14,0	24,0	1,714	1,75
19,0	36,5	46,0	1,26	1,287
20,0	66,5	71,5	1,075	1,098
21,0	92,5	95,0	1,027	1,049
Max.				
21,6	100,0	100,0	1,000	1,021
22,0	99,0	98,0	0,99	1,011
23,0	75,5	74,0	0,98	1,000
24,0	37,5	37,5	1,00	1,02
25,0	10,5	10,5	1,00	1,02

Tabelle 3

Fluoreszenzspektrum des β -Naphthols

Meßwerte und Korrekturfaktoren.

a $\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	b Ausschläge am Anzeigegerät	c $q/q_{\text{max}} \cdot 100$ n. Lippert	d Umrechnungs- faktoren	e Korrektur- faktoren
21,0	16,0	28,0	1,75	1,137
22,0	32,0	52,0	1,63	1,055
23,0	50,0	77,0	1,54	1,000
Max. 23,9	57,0	88,0	1,54	1,000
24,0	57,0	87,5	1,54	1,000
25,0	48,0	75,5	1,57	1,020
26,0	36,0	61,0	1,69	1,100
27,0	40,0	73,0	1,82	1,186
28,0	50,0	98,0	1,96	1,272
Max. 28,2	50,0	100,0	2,00	1,299
29,0	41,0	86,0	2,1	1,363
29,5	28,0	60,5	2,16	1,400

Tabelle 4

Fluoreszenzspektrum des m-Dimethylamino-nitrobenzols

Meßwerte und Korrekturfaktoren

a	b	c	d	e
$\tilde{\nu}$	Ausschläge	$q/q_{\max} \cdot 100$	Umrechnungs-	Korrektur-
10^3 cm^{-1}	am Anzeigegerät	n. Lippert	faktoren	faktoren
12,0		2,0		
13,0		11,0		
14,0		23,5		
15,0		40,5		
15,5	1,0	50,0	50,0	38,3
16,0	2,5	61,5	24,4	18,8
17,0	19,5	82,5	4,23	3,23
18,0	42,5	97,5	2,29	1,76
Max.				
18,4	50,0	100,0	2,00	1,54
19,0	56,0	93,5	1,67	1,28
20,0	42,5	61,0	1,43	1,098
21,0	18,0	23,5	1,305	1,000

Tabelle 5
Korrekturfaktoren
berechnet aus den Fluoreszenzspektren
von:

a $\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	b m-Dimethyl- amino-nitro- benzol	c Chinin	d β -Naphthol	e Mittelwerte
15,5	38,3			38,3
16,0	18,8			18,8
16,5	6,98	6,47		6,9
17,0	3,23	3,58		3,4
17,5	2,22	2,52		2,4
18,0	1,76	1,75		1,75
18,5	1,478	1,51		1,50
19,0	1,28	1,287		1,28
19,5	1,167	1,149		1,15
20,0	1,098	1,098		1,098
20,5	1,04	1,072	1,207	1,07
21,0	1,00	1,049	1,137	1,05
21,5		1,027	1,09	1,03
22,0		1,011	1,055	1,01
22,5		1,006	1,028	1,006
23,0		1,000	1,000	1,000
24,0		1,021	1,000	1,000
24,5		1,000	1,000	1,000
25,0		1,020	1,020	1,020
25,5		1,020	1,050	1,050
26,0			1,100	1,100
26,5			1,137	1,140
27,0			1,186	1,185
27,5			1,228	1,228
28,0			1,272	1,272
28,5			1,324	1,324
29,0			1,363	1,363
29,5			1,400	1,400
30,0	von hier an extrapolierte Werte			1,45
30,5				1,50
31,0				1,55
31,5				1,60
32,0				1,65

D) Zusammenstellung der Meßergebnisse Tabelle 6
(S.28-61).

Erläuterungen zu den folgenden Tabellen, S.28 ff

Absorption: Es ist die Lage der drei langwelligsten Absorptionsmaxima im Wellenzahl- und im Wellenlängenmaßstab angegeben und die dazugehörigen, molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

Fluoreszenz: ϵ_A - der molare Extinktionskoeffizient für die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 32\ 000\ \text{cm}^{-1}$ der anregenden Strahlung, wenn keine anderen Angaben gemacht sind; $\tilde{d}_A$ - die aus ϵ_A nach S.5 berechnete, mittlere Eindringtiefe, ein Maß für die Vollständigkeit der Absorption des anregenden Lichtes; die Lage der Fluoreszenzmaxima im Wellenzahl- und Wellenlängenmaßstab.

I_{rel} : Das Produkt, Ausschlag am Anzeigegerät im Fluoreszenzmaximum x Korrekturfaktor, ist ein Maß für die Anzahl der emittierten Quanten im Fluoreszenzmaximum. Dieses Produkt besitzt für den Standard, 2.5-Diphenyl-oxazol den Wert 61,3. Für die Vergleichszwecke der Tabelle, S.28 ff, wurde dieser Wert übergeführt in den Wert $100 = I_{\text{rel}} = 61,3 \cdot \text{Proportionalitätsfaktor } x$. Mit dem erhaltenen $x = 1,63$ waren die Produkte aller Messungen, Ausschläge am Anzeigegerät im Fluoreszenzmaximum x Korrekturfaktor zu multiplizieren, um die angegebenen I_{rel}-Werte zu bekommen.

F_{rel} : Die Fluoreszenzkurve stellt die Abhängigkeit der Produkte, Ausschläge am Anzeigegerät x Korrekturfaktor, von der Wellenzahl dar. Die von der Fluoreszenzkurve und von der Abszisse eingehüllte Fläche ist ein Maß für die relative Quantenausbeute der äußeren Fluoreszenz von Lösungen (vgl. S. 13). Die Fläche des Standards 2.5-Diphenyl-oxazol wurde als 100 angesetzt; die übrigen Werte von F_{rel} sind auf diese bezogen. Die Flächen wurden mit einem 0 t t -Planimeter ("Elphor",

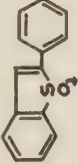
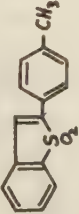
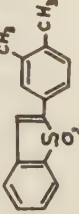
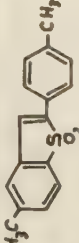
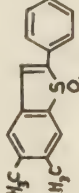
Dr.Bender und Dr.Hobein, Karlsruhe-München) ⁺⁾ ausgemessen.

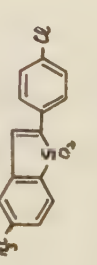
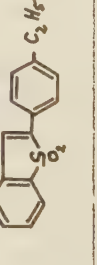
Bei den meisten Messungen ist die UV-Absorption in n-Butanol gemessen und die Fluoreszenz in Toluol bei einer Konzentration von 10^{-3} Mol/l. Die Angaben in der letzten Spalte für Messungen unter abweichenden Bedingungen bedeuten: a) UV-Absorption gemessen in Methanol; b) UV-Absorption gemessen in Cyclohexan; c) UV-Absorption gemessen in Chloroform; d) UV-Absorption gemessen in Dimethylformamid; e) UV-Absorption und Fluoreszenz gemessen in Dimethylformamid; f) UV-Absorption und Fluoreszenz gemessen in Dimethylsulf-oxyd; g) Konzentration bei Fluoreszenzmessung $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; h) Konzentration bei Fluoreszenzmessung $0,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; i) Anregung: $\sim 35\ 000\ \text{cm}^{-1}$; k) Anregung: $\tilde{\nu} = 36\ 000\ \text{cm}^{-1}$; l) Fläche nicht streng vergleichbar, da Fluoreszenzspektrum den geeichten Bereich überschreitet; m) ursprünglich dargestellt von Fr. Dr. G. V o l z; n) ursprünglich dargestellt von H. Dr. M. K o k o r u d z; o) zur Verfügung gestellt von H. Dr. F. B o r m a n n; p) hergestellt von H. stud.pharm. P. L a n d m a n n; q) hergestellt von H. Apotheker R. B i e b l; r) hergestellt von M. Yves B a r b i e r; s) vor Wellenzahlangaben Schulter.

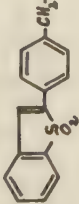
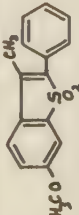
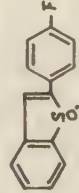
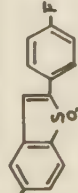
Die UV-Absorptionsspektren der Verbindungen Nr. 3, 4, 7, 10, 15, 36, 56, 71, 80, 83, 87, 88, 90 - 92, 97 - 99, 107, 111, 112, 162, 163 wurden von H. Diplom-

⁺⁾ Herrn Dr. R. D i t t m e y e r (Universitäts-Frauenklinik, Erlangen, Direktor: Prof.Dr. R. D y r o f f) danke ich herzlich für die leihweise Überlassung des Planimeters.

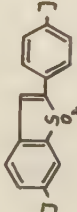
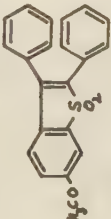
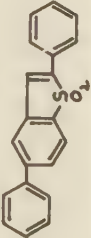
chemiker H. S t o r k ²¹⁾ gemessen; die der Verbindungen Nr. 17, 19, 28, 42, 43, 45-53, 79, 84-86, 93-95, 100-103, 105, 108-110, 113, 114, 118, 120-128 von H. Apotheker E. H i e k e ²²⁾; die der Verbindungen Nr. 35, 81, 137, 167-170 von H. Apotheker R. Biebl.

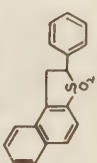
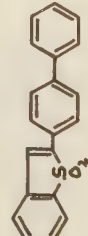
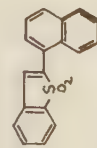
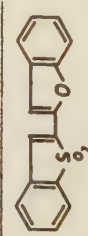
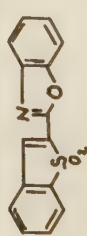
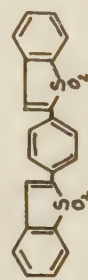
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz					
			$\tilde{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$ $(\text{m}\mu)$	$\tilde{\nu}_{\text{fl,max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{fl,max}}$ $\text{m}\mu$	I _{rel}	F _{rel}	
1		8, 14)	33,0	303	26,3	24,3	0,18	27,4 26,2	100 88	100	a
2			30,0 41,0	333 244	11,2 28,0	8,0	0,54	24,0	95	100	a n
3		21)	29,5 40,5	339 247	13,5 27,8	8,9	0,49	23,5	96	100	a
4		21)	29,0 40,5	345 247	13,3 27,5	8,2	0,53	23,5	101	105	a
5		20)	28,5 32,0 33,0	351 313 303	11,8 8,3 8,5	8,3	0,52	23,3	100	108	
6		20)						23,5	91	100	

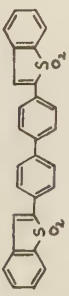
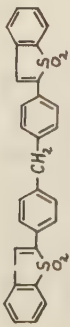
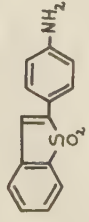
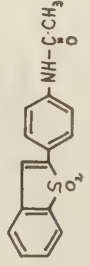
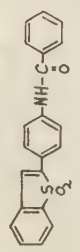
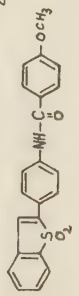
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			$\tilde{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	$\tilde{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	I_{rel}	F_{rel}	
7		21)	28,5 39,5	351 253	13,3 32,8	7,2	0,6	23,1	433	95	102	a
8		20)	29,0 39,5	345 253	13,8 30,0	8,8	0,49	23,5	426	93	97	
9		20)	29,0 31,5 32,5	345 318 308	13,3 8,9 8,3	8,7	0,5	23,5	426	95	101	
10		21)	29,5 40,5	339 247	14,0 29,2	9,0	0,48	23,5	426	100	105	a
11		22)						23,0	435	70	73	
12			29,0 40,0	345 250	11,7 27,3	8,1	0,53	23,5	426	90	98	o

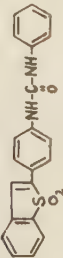
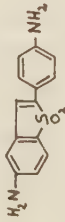
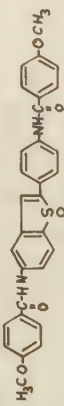
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz					
			ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{ex} (nm)	$\nu_{\text{fl}} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{fl} $\text{m}\mu$	I_{rel}	P_{rel}
13			29,5 32,0 40,5	339 313 247	9,5 6,4 19,1	0,68	23,8	420	96	102
14		20)	27,5 31,5 32,5	364 318 308	11,6 11,5 13,6	0,36	21,5	465	47	55
15		21)	29,5 34,0 42,0	339 294 238	6,5 11,7 27,9		...	...	...	a
16		20)	27,0 32,0 39,0	370 313 256	6,4 4,8 19,2	4,8	21,4	467	39	48
17		22)	30,1 41,0	332 244	11,7 28,0	0,54	24,0	417	93	99
18		20)	30,0 41,0	333 244	12,3 24,3	9,1	24,0	417	92	100

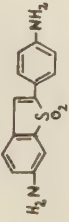
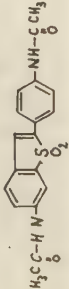
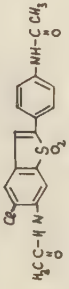
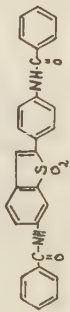
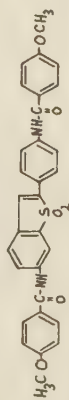
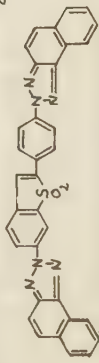
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz					
			$\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\epsilon_{\text{max}}}{\text{m}\mu}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3}$	α_{λ} (mm)	$\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{F_{\text{max}}}{\text{m}\mu}$	I_{rel}	F_{rel}
19		22)	29,0 34,0	345 294	8,0 7,1	6,0	0,72	23,5	426	88	96
20			29,5 40,5	339 247	13,8 27,8	9,3	0,47	23,8	420	95	102
21		20)	29,5 40,0	339 250	12,0 32,3	8,8	0,49	24,0	417	64	69
22		20)	29,5 38,0 39,3	339 263 254	13,0 25,8 28,5	8,4	0,52	23,7	422	74	80
23		22)						23,2	431	95	97
24		22)	29,0 37,5 38,5	345 267 260	11,3 22,5 25,8	7,2	0,6	23,5	426	75	79

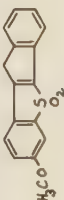
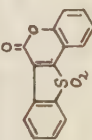
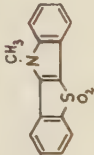
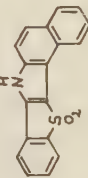
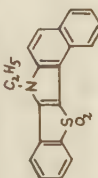
Nr.	Verbindung.	Lit.	Absorption			Fluoreszenz			
			$\nu_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{\AA}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	ϵ_{λ} $\cdot 10^{-3}$ (mm)	$\nu_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{\AA}$	I_{rel} I_{rel}
25		22)	29,0 31,0 32,0	345 323 313	12,4 12,3 11,6	11,6	23,5	426	87 91
26		22)	29,5 40,2	339 249	15,2 24,8	9,8	23,8	420	92 96
27		22)	29,2 40,5	342 247	15,9 25,3	9,7	23,6	424	61 65
28		22)	27,5 31,0	364 323	18,7 15,0	13,7	23,0	435	60 59
29		20)	28,0 33,5 40,5	357 298 247	7,6 10,1 30,6		...	...	...
30		20)	29,5 36,0 41,0	339 278 244	10,2 44,3 16,1	7,2	23,5	426	24 25

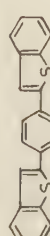
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz				
			$\nu_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_d (mm)	$\nu_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	I_{rel} F_{rel}
31		20)	26,0 29,0 38,0	385 345 263	11,7 6,2 41,5	1,08	21,5	465	63 58
32		20)	28,5 31,5 38,0	351 318 263	21,8 13,6 21,0	0,34	23,0	435	81
33		20)	29,0 31,5 40,0	345 318 250	18,8 12,6 57,5	0,37	23,0	435	59
34		21)	27,1 37,0	369 270	20,8 14,8	0,47	22,3	448	95 a
35			28,0 40,5	357 247	12,3 19,0	1,03	21,8	459	76 a q
36		21)	26,5	377	24,5	0,39	22,3	448	117 112 e

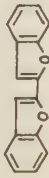
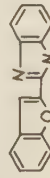
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz				
			$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$ (mm)	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	I _{rel}	P _{rel}
37		20)	26,5 32,5	377 308	50,0 13,7	13,5	21,8	459	114	121
38			28,7 32,0	348 313	27,0 16,8	16,8	23,3	429	95	101
39		20)	26,0 31,0 38,5	385 323 260	18,3 8,6 19,3	8,4	20,5	488	96	96
40		20)	27,5 31,5 32,5	364 318 308	20,8 10,7 10,5	10,4	21,0	476	108	119
41		22)	27,5 31,5 32,5	364 318 308	24,8 13,9 13,6	13,4	21,0	476	100	110
42		22)	27,5 31,5 32,5	364 318 308	25,3 13,4 13,5	13,0	21,0	476	111	122

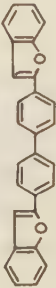
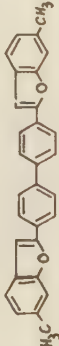
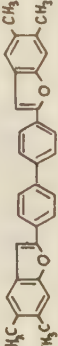
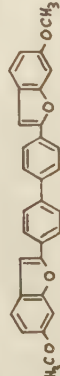
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Fluoreszenz			
			$\tilde{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$		$\tilde{\alpha}_A$ (mm)	$\tilde{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	I_{rel} I_{rel}
43		22)	27,1 32,0	369 313	23,5 10,0	0,43	20,1	497	31 33
44		22)	27,0 32,5	370 308	20,6 23,4	0,19	19,0	527	24 1
45		22)	27,2 33,9	368 295	18,2 30,0	0,37	21,0	476	91 103
46		22)	27,2 32,8	368 305	21,5 39,2	0,12	21,0	476	89 97
47		22)	28,1 32,0	356 313	23,7 51,0	0,09	21,0	476	83 93

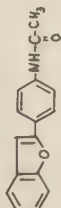
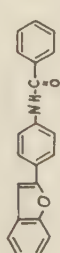
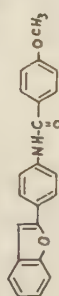
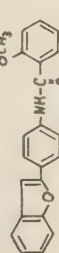
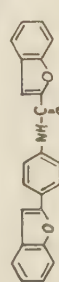
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz				
			$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ m μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\bar{\nu}_{\text{fl max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{fl} m μ	I_{rel}	F_{rel}
48			23,0 29,3	435 341	19,0 24,0	9,5	17,5	572	30	29
49			27,8	360	17,7	13,6	20,5	488	107	113
50		22)	26,4 29,6	379 338	21,1 14,0	9,6	20,5	488	110	117
51		22)	s24,2 25,5 31,3	413 393 320	19,0 32,0 29,0	27,0	20,5	488	116	120
52		22)	25,6 31,0 32,0	391 323 313	33,8 25,5 27,0	27,0	20,5	488	114	118
53		22)	24,8	403	62,5	11,0	20,5	488	131	117

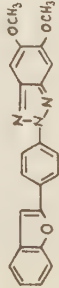
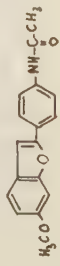
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz				
			$\nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	$\tilde{\alpha}_A$ (mm)	$\tilde{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} m μ	Irel	Prel
54			27,0 31,0 32,0	2,4 13,3 12,6	12,6	0,35	21,0	476	36	46
55		21)					21,5	465	46	47
56		21)	29,0 33,0 38,5	6,0 17,4 37,5	11,2	0,39	22,3	448	66	77
57		21)	27,0 30,0 31,5	12,0 16,5 18,6	18,5	0,23	21,0	476	16	20
58		21)	26,5 30,0 31,3	10,6 19,1 13,9	9,8	0,44	21,5	465	17	18
59		20)					23,0	435	48	56

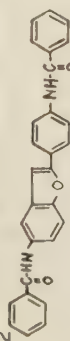
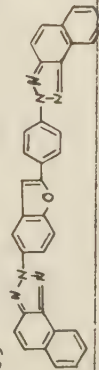
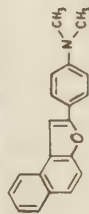
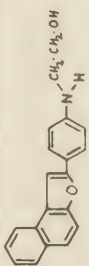
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			$\nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_{max} λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_h (mm)	$\nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	I rel	P rel		
69		21)	28,8 30,3 s31,7	347 330 316	34,0 45,0 31,5	31,0	0,13	26,4 25,2	379 397	43 31	41	
70			s29,0 30,5 s31,5	345 328 260	27,0 44,5 41,0	38,2	0,11	28,0 26,7 25,3	357 375 395	17 34 26	31	q
71		21)	s27,2 28,5 s29,5	368 351 339	34,0 52,5 48,0	21,5	1,0	25,8 24,6 23,4	388 407 427	85 117 73	94	e g
72		20)	29,0	345	18,4	11,4	7,6	25,3 24,0	395 417	19 23	24	e h
73			s30,5 32,0	328 313	38,0 56,0	56,0	0,08	29,5 28,2 s26,8	339 355 378	20 26 15	22	e p
74			30,0 31,5 37,5	333 318 267	23,3 30,2 15,5	28,8	0,15	s28,7 27,4 s26,3	348 365 380	5 8 6	7	q

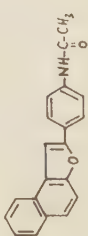
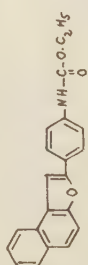
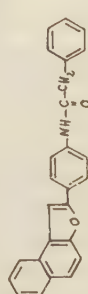
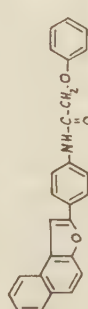
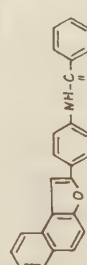
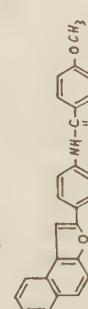
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz				
			ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\mu\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{fl} $\mu\mu$	ν_{fl} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	I_{rel}	F_{rel}
78			s31,5 33,0 s41,5	318 303 241	17,0 28,7 6,8		s30,3 29,0 s27,7	64 113 85	100
79			32,8	305	34,0		s30,2 28,8 27,5	63 115 84	101
80		21)	s30,0 31,5 35,0	333 318 286	27,0 38,0 27,5		28,7 27,3 s26,0	87 162 87	109
81			s29,7 31,0	337 323	25,0 40,0		28,6 27,3 26,0	66 132 97	111
82			29,2 30,8 31,6	342 325 317	43,3 50,5 34,7		28,5 27,2 26,0	72 145 90	102

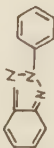
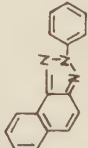
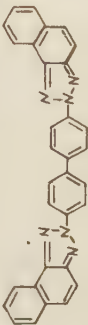
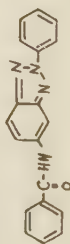
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz				
			$\bar{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_H (mm)	$\bar{\nu}_{\max}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$	I rel
83		21)	30,0 36,0	333 278	54,5 24,3	0,12	26,5 25,2 23,9	377 397 418	107 137 87
84		21)	29,5 35,5	339 281	44,5 31,0	0,14	26,2 25,0 23,7	382 400 422	85 135 98
85		22)	29,5	339	53,2	0,15	26,1 24,8 23,5	383 403 426	85 134 98
86		22)	29,0	345	48,5	0,19	25,5 24,3	393 412	101 122
87		21)	26,5 29,0 36,5	377 345 274	21,0 44,2 18,0	0,24	25,5 24,1 22,8	393 415 439	51 111 90
88		21)	25,5 31,0 32,5	393 323 308	48,9 18,2 18,4	0,24	22,4	446	112 90

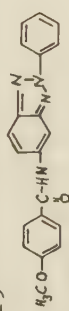
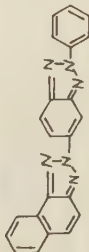
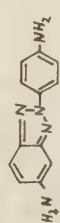
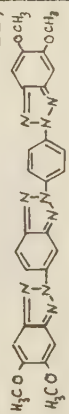
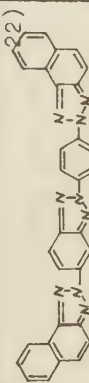
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz					
			$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ m μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_H \cdot 10^{-3}$	$\bar{\nu}_H$ (mm)	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ m μ	I_{rel}	P_{rel}
89		21)	31,5	318	34,5	33,1	0,13	26,6	376	107	100
90		21)	30,0 31,5 39,5	333 318 253	26,7 42,8 11,3	39,3	0,11	28,8 27,5 26,1	347 364 383	74 124 82	100
91		21)	30,5	328	46,5			...	...	...	d
92		21)	30,5	328	52,5			...	...	...	d
93		22)	30,5	328	43,5			...	...	...	d
94		22)	29,7	337	49,5			...	...	...	d

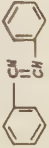
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz				
			$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_d (mm)	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	I rel	τ rel
95		22)	27,4	365	66,0	1,09	24,0 s22,7	417 440	138 86	105
96		21)	30,5	328	42,0	0,14	26,4	379	107	97
97		21)	s29,5 30,5 36,5	339 328 274	35,2 45,8 42,7	0,12	27,9 26,6 s25,3	358 376 395	92 133 77	103
98		21)	29,5	339	46,3		...	...	...	..
99		21)	29,5	339	51,5		...	...	...	..
100		22)	29,0	345	27,0	0,21	25,0	400	69	66

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz					
			$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	I _{rel}	F _{rel}	
101		22)	s27,8 29,1 30,3	14,0 44,8 41,5	30,0	0,14	28,2 26,6 25,3	355 376 395	30 93 93	e 94
102		22)	29,7	51,7			...	...	...	d
103		22)	s25,0 26,9	38,0 74,0	19,8	1,1	s23,2 22,3	431 448	128 143	e g 126
104		21)	28,5 32,5	31,9 19,1	18,6	0,23	24,9	402	111	98
105		22)	28,0 32,0	38,5 19,5	19,5	0,22	24,0	417	106	98
106		22)					24,4	410	116	99

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz				
			$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	I _{rel}	Φ_{rel}
107		21)	28,0 29,5	357 339	41,3 45,3	27,5	27,1 25,8 24,5	369 388 408	99 169 90	114 a
108		22)	28,0 29,5 32,5	357 339 308	43,0 43,5 24,5	24,0	27,1 25,9 24,6	369 366 407	85 155 90	113
109		22)	27,8 29,2 32,0	360 342 313	46,5 51,5 26,5	26,5	27,0 25,7 24,4	370 389 410	85 157 95	110
110		22)	27,8 29,3 32,0	360 341 313	44,5 48,5 27,5	27,5	27,0 25,7 24,4	370 389 410	85 155 87	111
111		21)	27,5 28,5 31,5	364 351 318	42,0 51,5 25,5		...	...	...	d
112		21)	27,5 28,5 31,0	364 351 323	45,5 59,0 30,3		...	...	...	d

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz				
			ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	Rel
117			32,5	308	24,0	0,19	28,3 27,2	353 368	84 100
118		22)	28,5 29,9 31,2	351 335 321	20,5 21,0 12,0	0,55	27,7 26,5 25,5	361 377 393	75 147 91
119		22)	27,0 33,5	370 298	71,8 31,6	1,05	24,8 23,7 s22,5	403 422 444	91 128 76
120		22)	27,8 33,0	360 303	12,7 12,0	0,43	23,4	427	64
121		22)	30,4 41,0	329 244	20,7 23,9	0,25	26,0	385	81
122		22)	30,5	328	26,5		...	...	...

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz						
			$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_l \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ m μ	I_{rel}	I_{rel}	
			λ m μ								
123		22)	s28,5	351	18,0			...	...	...	a
124		22)	s27,0 28,0 29,0	370 357 345	36,5 44,0 33,5	17,5	0,25	25,8 24,8 s23,6	388 403 424	106 155 83	d
125		22)	26,3 32,5	380 308	24,5 16,5	16,2	0,27	23,6	424	83	d
126		22)	s27,5 28,5	364 351	29,5 39,0	15,0	0,29	24,5	408	106	e
127		22)	26,0 32,0	385 313	82,5 19,0	19,0	1,15	22,6	442	126	e g
128		22)	26,5	377	84,0	17,2	5,0	23,2 s24,2	431 413	137 104	e h

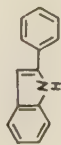
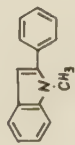
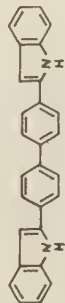
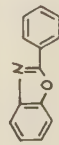
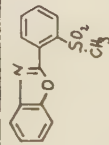
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz				
			$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	Rel
129			31,5	318	18,5	0,19	28,2	355	7
			32,5	308	28,0		27,2	368	
			34,0	294	28,0				
130			30,5	328	12,7	0,18	28,7	348	60
			32,0	313	23,8		27,6	362	
			34,0	244	7,8		26,5	377	
131			33,0	303	20,7	0,23	27,0	370	16
			34,0	250	6,5				
			42,5	235	43,0				
132			27,5	364	2,5	1,7	23,5	426	26
			29,0	345	2,8		22,5	444	
			39,0	256	39,0				

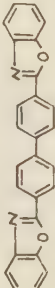
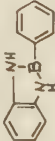
132

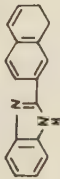
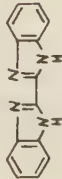
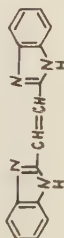
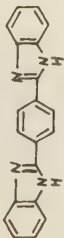
131

130

129

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			$\frac{\epsilon}{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_{λ} $\cdot 10^{-3}$	$\frac{\epsilon_{\lambda}}{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{\epsilon_{\lambda}}{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	λ $\text{m}\mu$	I_{rel}	P_{rel}		
133			30,5 32,5 41,0	328 308 244	11,8 23,2 14,3	22,8	0,19	28,5 27,5 26,5	351 364 377	61 96 80	93	a
134			33,5	298	17,5	11,2	0,39	26,8	373	78	81	a
135			27,5	364	54,0	15,5	0,28	22,9	437	134	127	e q
136			32,3 33,5 34,5	310 298 290	12,7 24,0 23,8	12,2	0,35	29,5 28,2	339 355	87 86	97	a
137			30,6 32,0 36,5	327 313 274	20,0 32,0 25,0	32,0	0,14	28,5 27,2 26,0	351 368 385	58 78 48	64	a q
138			34,5	290	9,9	5,8	0,75	26,5	377	63	71	q

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz				
			$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_D (mm)	$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	I rel	P rel
139			29,5	339	71,5	Q11	26,2 25,0 s23,7	382 400 422	89 134 97	123
140			s32,5 34,0 42,5	308 294 236	10,8 14,0 17,0	0,51	27,3 26,3	366 380	46 52	55
141		62					28,0	357	32	39

Nr.	Verbindung	Absorption			Fluoreszenz				
		ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_H \cdot 10^{-3}$	λ_H (nm)	ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	I_{rel}
142		31,8 33,0 41,5	315 303 241	14,2 24,3 13,0	14,7	0,29	30,5 29,2 27,9	328 342 358	51 108 91
143		30,0 31,2 35,4	333 321 282	20,6 31,6 25,1	27,5	0,16	28,3 27,2 26,0	353 368 385	71 108 78
144		29,3 30,8 31,8	341 325 315	34,0 37,1 24,8	23,4	0,19	28,8 27,5 26,2	347 364 382	90 181 117
145		26,0 27,5 29,0	385 364 345	25,5 41,7 35,0	12,5	0,35	23,7 22,5	422 444	116 91
146		27,4 28,8	365 347	39,0 60,5	24,5	0,18	26,4 25,2 24,0	379 397 417	98 159 111

a

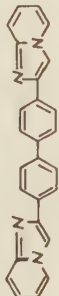
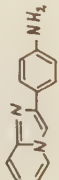
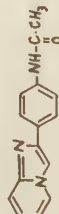
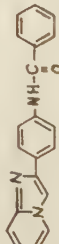
q

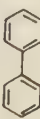
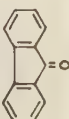
e q

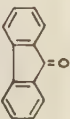
e q

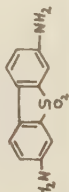
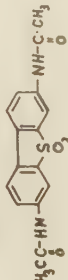
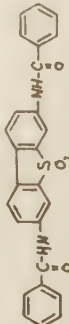
e q

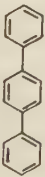
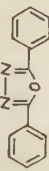
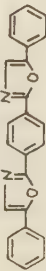
128

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3}$	δ_{λ} (mm)	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	F_{max} λ μ	I_{rel}	P_{rel}	
147			32,0 35,0 41,0	313 286 244	8,5 5,7 39,3	8,5	0,51	26,3 25,4	380 394	55 41	53	a
148			29,0	345	58,5	32,0	0,13	26,1 24,8 23,5	383 403 426	83 108 69	100	f q
149			29,5 31,5 37,5	339 318 267	14,0 12,0 27,1	9,6	0,45	25,3	395	73	66	q
150			29,2 30,5 37,5	342 328 267	9,5 13,3 28,2	11,2	0,39	26,0	385	75	69	q
151			30,0 31,0 32,0	333 323 313	14,5 15,4 14,3			...	...	...	..	c q

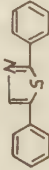
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	ν_{max} $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	I_{rel}	F_{rel}	
152			40,5	247	17,6	2,2	1,98	32,5 31,5	308 318	10 11	10	a k l
153			33,3 35,0	300 286	19,5 26,0	9,8	0,45	26,0	385	20	17	a
154			33,3 34,0 34,5	300 294 290	9,4 5,2 6,1	4,4	0,99	31,7	316	82	57	a i l
155			32,5 34,0 35,5	308 294 281	1,7 3,1 2,2	1,5	2,9	19,5	513	1	1	a
156			33,7 35,5 40,2	297 281 249	8,9 16,2 19,0	15,5	0,28	32,7 31,5 30,5	306 318 328	40 73 45	49	a i l

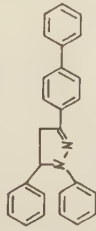
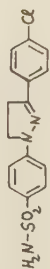


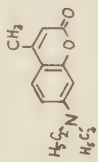
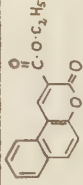
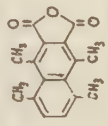
Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	I rel	P rel	
157			31,0 32,0 35,0	323 313 286	2,7 2,2 11,0	2,2	1,98	29,0	345	6	4	a
158			31,5 34,5 35,7	318 290 280	1,7 6,1 6,8	1,6	2,7	28,0	357	9	9	a
159			24,5 30,5	408 328	2,2 33,8	24,4	0,18	19,0	527	43	42	e
160			27,5 31,0 32,0	364 323 313	6,1 34,0 30,5	30,5	0,14	23,2	431	83	84	e
161			s28,0 30,0	357 333	15,9 45,0	29,5	0,15	23,4	427	23	24	e

Nr.	Verbindung	Absorption			Fluoreszenz				
		$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3}$	λ $\text{m}\mu$	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ $\text{m}\mu$	P rel
162		36,3	275	34,1	2,8	1,55	30,3 29,0 28,2	330 345 355	49 117 85
163		31,0 33,5 37,0	323 298 270	22,3 20,0 21,4	20,8	0,21	26,3	380	3
164		28,5 42,0	351 328	19,2 11,7	8,0	0,54	23,6	424	102
165		33,0 35,5	303 282	8,4 23,0	21,7	0,2	31,0 29,8 28,6	323 336 350	35 84 91
166		26,5 28,0	377 357	30,8 51,0	16,0	0,27	25,1 23,8 22,6	398 420 442	80 141 96

14)

Nr.	Verbindung	Absorption			Fluoreszenz				
		$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	α_H (mm)	ν_{max} $\cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$	λ_{max} $\text{m}\mu$	I _{rel}	Φ_{rel}
167		31,0 35,0	323 286	27,0 31,6	0,16	s26,5 25,4 s24,3	377 394 412	16 21 16	19
168		30,5	328	27,3	0,19	s26,0 24,9	385 402	18 25	22
169		26,0	385	16,5	1,64	19,5	513	5	6
170		25,5	393	18,5	1,9	19,0	527	10	11
171		31,0	323	22,3	0,21	25,5 s24,3	393 412	23 21	24
172		33,0	303	21,0	0,26	25,5	393	5	8

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption			Fluoreszenz						
			$\nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_{max}	λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	α_A (mm)	$\frac{F_{\lambda}^{\text{max}}}{\sigma} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ	I_{rel}	F_{rel}
173		34)	28,0 31,5 41,5	357 318 241	17,4 7,8 14,8	7,7	0,56	22,4	446	95	93	a
174		34)	26,5 38,5	377 260	28,0 23,0	7,1	0,61	21,7	461	116	99	
175		34)	27,0	370	27,0	7,4	0,59	22,0	455	116	117	e

Nr.	Verbindung	Lit.	Absorption		Fluoreszenz				
			$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} m μ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_D$ (mm)	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ_{max} m μ	I_{rel} I_{rel}
176		14)	26,5 32,0 41,0	377 313 244	23,3 3,2 12,6	1,31	24,0	417	136 104
177			26,6 29,0 38,5	376 345 260	11,8 7,8 11,0	1,06	22,8	439	100 84
178		49)	25,8 27,0 36,5	388 370 274	6,9 5,5 39,0	1,32	23,6	424	80 60
179		14)	29,0 40,0	345 250	37,5 23,7	0,25	22,0	455	8 9

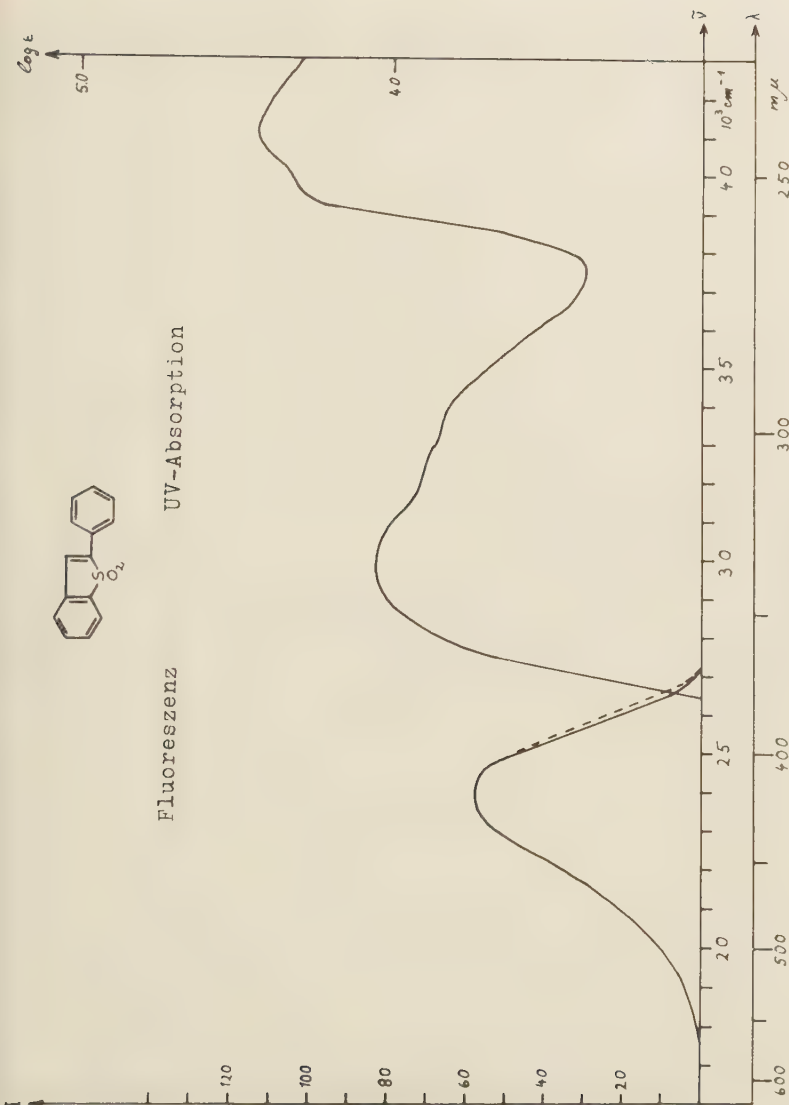
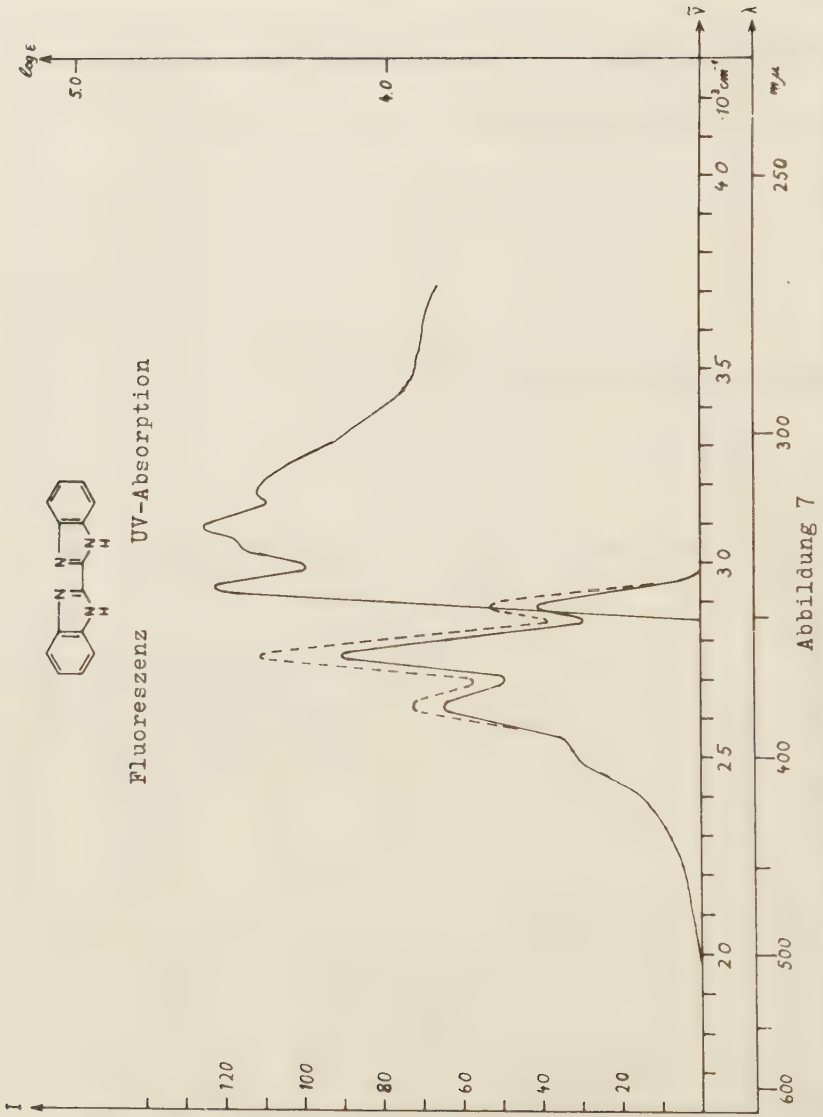
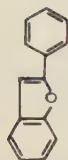


Abbildung 6

I — Ausschläge am Anzeigegerät, - - - Ausschläge am Anzeigegerät
x entsprechende Korrekturfaktoren der Tabelle 5, Spalte e, S. 24.





Fluoreszenz UV-Absorption

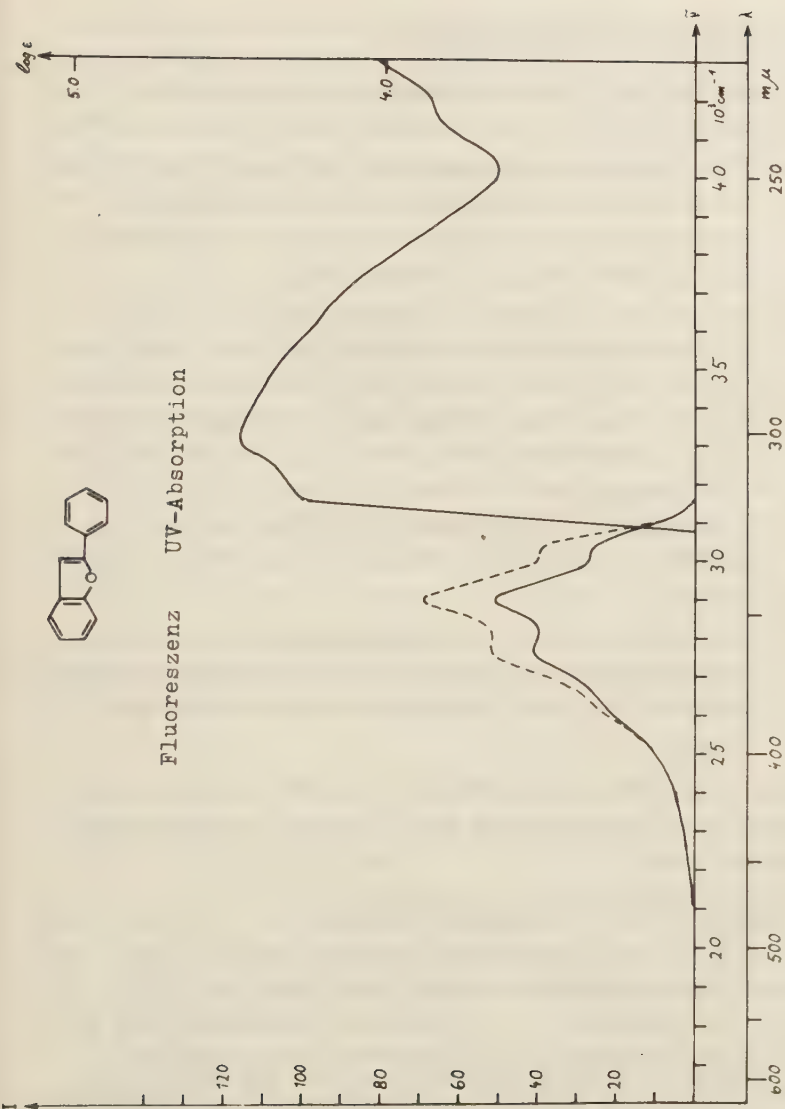


Abbildung 8

I — Ausschläge am Anzeigegerät, - - - Ausschläge am Anzeigegerät
x entsprechende Korrekturfaktoren der Tabelle 5, Spalte e, S. 24.

E) Diskussion der Meßergebnisse.

Nach der Form der UV-Absorptionskurven und der Fluoreszenzkurven kann man drei Typen unterscheiden:

- 1) Die langwelligste Bande der UV-Absorption und die Fluoreszenzkurve sind breit und unstrukturiert. Dies trifft für die meisten 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde zu (vgl. Abb.6, S.62).
- 2) UV-Absorptionskurve und Fluoreszenzkurve sind stark strukturiert. Die langwelligste Absorptionsbande zerfällt in der Regel in drei Teilbanden. Die Fluoreszenzkurve ist annähernd das Spiegelbild dieser Absorptionskurve; sie hat ebenfalls drei Maxima. Die Abstände der Maxima in der Fluoreszenzkurve entsprechen in vielen Fällen recht gut den Abständen der Maxima in der Absorptionskurve (vgl. Abb.7, S. 63.).
- 3) Die langwelligste Absorptionsbande und die Fluoreszenzkurve zeigen nur ein ausgeprägtes Maximum, das von ein oder zwei Schultern flankiert ist. (vgl. Abb.8, S.64).

Aus den Angaben in den Tabellen, S. 28-61, ist leicht zu entnehmen, welcher der drei Typen bei einer Verbindung vorliegt.

1) 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde.

Die 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde nehmen unter den untersuchten Verbindungen eine Sonderstellung ein. Durch die Oxydation des 2-Phenyl-thionaphthens zum 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd wird das Absorptionsspektrum um etwa 4000 cm^{-1} ($41\text{ m}\mu$), das Fluoreszenzspektrum um $4500 - 5000\text{ cm}^{-1}$ ($66\text{ m}\mu$) bathochrom verschoben. Der Extinktionskoeffizient im Maximum der Absorption fällt von 22 300 beim 2-Phenyl-thionaphthen auf 11 200 beim 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd. Das

Fluoreszenzspektrum des unsubstituierten 2-Phenylthionaphthen-1.1-dioxyds liegt bereits im höchsten Empfindlichkeitsbereich der für Szintillationsmessungen benutzten Photomultiplier (vgl. S.73). Eine weitere bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums ist nicht erforderlich. Interessant ist jedoch der Einfluß von Substituenten auf die Fluoreszenzausbeute.

Der Einfluß von Methylsubstituenten ist gering. 4'.5-Dimethyl-(2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd), (Nr.5), zeigt eine deutlich erhöhte Fluoreszenzausbeute. Fluorsubstitution ist praktisch ohne Einfluß auf die Fluoreszenzausbeute. Chlorsubstitution ist nur in 4'-Stellung (Nr.20) ohne Einfluß, in allen anderen Stellungen (Nr. 21-25) ist eine Abnahme der Fluoreszenzausbeute zu beobachten. Bromsubstitution (Nr.26) bewirkt eine geringe, Jodsubstitution (Nr. 27,28) eine starke Abnahme der Fluoreszenzausbeute.

Auffallend ist die starke Verminderung der Fluoreszenzausbeute, die bei Einführung einer Methoxyl- (Nr. 14) oder einer Äthoxylgruppe (Nr.16) in 6-Stellung zu beobachten ist.

Bei Substitution in 3-Stellung geht die Fluoreszenz völlig verloren (Nr. 15,29). H. S t o r k ²¹⁾ führte dies auf die Behinderung der freien Drehbarkeit des 2-Phenyl-restes zurück. Eigenartigerweise zeigt jedoch das 3-Methyl-6-methoxyl-thionaphthen (Nr.66) gegenüber dem 2-Phenyl-thionaphthen (Nr.63) keine verringerte Fluoreszenzausbeute; lediglich die Feinstruktur im Spektrum geht verloren.

Der Ersatz des 2-Phenyl-restes durch 4'-Diphenyl-, Cumaronyl-(2)-, Benzoxazolyl-(2)- oder α -Naphthyl- (Nr. 32-35) bewirkt, außer einer bathochromen Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, eine mehr oder weniger starke Verminderung der Fluoreszenzausbeu-

te. Fluoreszenzerhöhend wirkt dagegen die Kombination von zwei Thionaphthen-1.1-dioxyd-(2)-resten über eine Phenylen-1.4- oder eine Diphenyl-4.4'-Brücke (Nr. 36, 37).

Eine deutliche Steigerung der Fluoreszenzausbeute, neben einer starken, bathochromen Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz, bewirkt die Einführung einer Acylamino-gruppe in die 4'-Stellung des 2-Phenyl-ringes (Nr. 40-42). Die Einführung einer zweiten Acylamino-gruppe in die 6-Stellung des Thionaphthen-1.1-dioxyd-restes (Nr. 49-52) bewirkt lediglich eine weitere bathochrome Verschiebung der Spektren, jedoch keine Erhöhung der Fluoreszenzausbeute, während eine zweite Acylamino-gruppe in 5-Stellung (Nr. 45-47) eine deutliche Verminderung der Fluoreszenzausbeute gegenüber den 4'-Mono-acylamino-verbindungen bewirkt. Die Art des Acyl-restes scheint auf die spektrale Lage und die Intensität des Fluoreszenzlichtes von geringem Einfluß zu sein (vgl. S.69).

Auffallend ist, daß in allen Fällen, in denen die freie Drehbarkeit des 2-Phenyl-restes durch Ringschluß aufgehoben ist (vgl. Nr. 54-61), eine im Vergleich zum 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd stark verringerte Fluoreszenzausbeute zu beobachten ist. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Theorie ^{24,25)}, daß hohe Fluoreszenzausbeuten an starre Moleküle gebunden sind. Diese Theorie, die sich z.B. auf den Unterschied der Fluoreszenzausbeuten von Diphenyl und Fluoren (vgl. Nr. 152 und Nr. 154) stützt, kann nach unseren Erfahrungen nicht verallgemeinert werden.

Im Anschluß an die 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxyde sind die Meßergebnisse von einigen 2-Aryl-thionaphthenen angegeben (Nr. 63-77). Die Fluoreszenzausbeuten liegen mit einer Ausnahme (Nr.71) alle wesentlich niedriger als die der entsprechenden S,S-dioxyde. Die Ein-

Ähnlich auf die Spektren durch Substitution sind den bei den 2-Aryl-cumaronen beobachteten vergleichbar.

2. 2-Aryl-cumarone, 2-Aryl-benzotriazole und weitere,
ähnlich gebaute Verbindungen.

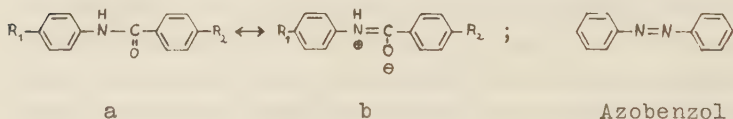
Die Maxima der Fluoreszenzkurven von 2-Phenyl-cumaron (Nr. 78), 2-Phenyl-benzotriazol (Nr. 117), 2-Phenyl-benzoxazol (Nr. 136) und ähnlich gebauter Verbindungen liegen in dem Wellenzahlbereich $27\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $29\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 370 - 343\text{ m}\mu$). Um in den Wellenzahlbereich $22\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $25\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 455 - 500\text{ m}\mu$), der höchsten Empfindlichkeit der zu Szintillationsmessungen verwendeten Photomultiplier (vgl. S. 73) zu kommen, ist eine durchschnittliche, bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzspektren um $4\ 500\text{ cm}^{-1}$ (etwa $70\text{ m}\mu$) erforderlich.

Diese Verschiebung wurde in allen Fällen durch eine Verkopplung des Moleküls über die 4'-Stellung des Phenylringes erreicht (Nr. 83-86, 119, 135, 139, 142). Mit diesem Prinzip wurde stets auch eine Steigerung der Fluoreszenzintensität gegenüber dem Grundkörper erreicht. Allerdings nahm, außer bei den Cumaronen, in allen Fällen die Löslichkeit so stark ab, daß die Substanzen sich nicht mehr ausreichend in Toluol lösten.

Auch bei Einführung von Aminogruppen ist eine starke bathochrome Verschiebung der Spektren zu beobachten (Nr. 89, 96, 109, 104, 120, 125, 143). Allerdings geht hierbei die Fluoreszenzintensität in einigen Fällen gegenüber den Grundkörpern zurück (Nr. 100, 120, 125). Durch Acetylierung wird im allgemeinen eine Steigerung der Fluoreszenzintensität erreicht (Nr. 97, 101, 114, 121, 126), damit verbunden ist aber eine hypsochrome Verschiebung der Spektren gegenüber den Aminen.

Ein Ersatz der Aminogruppen durch verschieden substituierte Benzotriazolyl-(2)-reste (Nr. 53, 95, 103, 115, 116, 124, 127, 128) bewirkt ebenfalls eine starke, bathochrome Verschiebung der Spektren und eine Erhöhung der Fluoreszenzausbeuten. Allerdings sind diese Verbindungen sehr schwer löslich.

Eine Benzoylierung der Amine bewirkt in allen Fällen, mit zwei Ausnahmen (s. weiter unten), ein völliges Verschwinden der Fluoreszenz (vgl. Nr. 68, 91-93, 98, 99, 111, 112, 122, 123, 151), ein Phänomen, das schon 1896 von F. K e h r m a n n und H. B ü r g i n ²⁶⁾ am Fluorindin beobachtet wurde. Eine Erklärung hierfür ist vielleicht in einer Analogie zu den Azoverbindungen zu suchen, die auch nicht fluoreszieren ¹³⁾. Einem Benzoylamin kann man die zwei folgenden mesomeren Grenzstrukturen a und b zuschreiben.

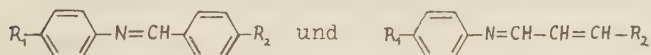


Auf Grund der Verkürzung des C...N-Bindungsabstandes von 1,47 Å in den Aminen auf durchschnittlich 1,32 Å in den Amiden ^{27,28)} wird der C...N-Bindung in Amiden etwa 40 % Doppelbindungscharakter zugesprochen ²⁹⁾. Für diesen Doppelbindungscharakter spricht auch, daß die UV-Absorptionskurve der Benzoylamino-Verbindung im Vergleich zu der von Acetylamino-Verbindungen im Durchschnitt um 1000 cm⁻¹ bathochrom verschoben ist, was einer Verlängerung des konjugierten Systems entspricht ⁺⁾ . Keine Verschiebung der UV-Absorption gegenüber der Acetylverbindung zeigt dagegen das mit Phenyl-

+) Fußnote siehe Seite 70.

essigsäure acylierte Amin (Nr.109). UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind praktisch identisch mit den Spektren der entsprechenden Acetyl-Verbindung.

Nach Untersuchungen von E. H i e k e ²²⁾, der eine Vielzahl acylierter Amine in der Cumaronreihe herstellte, tritt ein Verschwinden der Fluoreszenz immer dann ein, wenn im Acylrest eine Doppelbindung in Konjugation zur $>C=O$ Doppelbindung vorhanden ist (vgl. Nr. 94, 113, 114). Nach diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß auch Verbindungen des Typs



nicht fluoreszieren.

Eine Ausnahme von der Regel besteht bei den 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyden [nicht jedoch bei den entsprechenden Thionaphthenen (vgl. Nr. 41 und 68)], deren benzoylierte Amine, z.T. sogar noch besser fluoreszieren als die entsprechenden Acetylverbindungen (vgl. Nr. 40-42, 45-47, 49-52). Auffallend ist hier jedoch, daß die UV-Absorptionen der benzoylierten Amine gegenüber denen der Acetylverbindungen nicht bathochrom verschoben sind (vgl. Nr. 40 und Nr. 41, 42 sowie Nr. 45 und Nr. 46, 47 ⁺⁺⁾). Der Benzoylrest scheint hier demnach keine Verlängerung des konjugierten Systems zu bewirken.

+) und ++) Da bei der Benzoylierung die im UV-Spektrum der Acetylverbindungen vorhandene Feinstruktur meist verlorenggeht, ist dieser Zusammenhang durch Vergleich der Absorptionsmaxima oft nicht ersichtlich.

Eine sehr starke Herabsetzung der Fluoreszenz im Vergleich zur Acetylverbindung, jedoch kein völliges Verschwinden, bewirkt die Benzoylierung von Benzidin-sulfon (Nr. 161). Die bathochrome Verschiebung der UV-Absorption gegenüber der Acetylverbindung (verglichen im steil ansteigenden Beginn der Absorption im langwelligen Bereich ^{+)) ist mit 500 cm^{-1} geringer als in den Fällen, in denen ein völliges Verschwinden der Fluoreszenz auftritt.}

3) Vergleich der Meßergebnisse mit Messungen anderer Autoren.

Ein Vergleich der vorliegenden Meßergebnisse mit den Fluoreszenzmessungen anderer Autoren ist bei den Fluoreszenzmessungen an 2.5-Diaryl-oxazolen von D.G. O t t , F.N. H a y e s , E. H a n s b u r y und V.N. K e r r ⁸⁾ möglich. In Tabelle 7 sind für einige Substanzen unsere Meßergebnisse denen von D.G. O t t und Mitarbeitern gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut. Eine völlige Übereinstimmung ist aus folgenden Gründen nicht zu erwarten:

- 1) D.G. O t t und Mitarbeiter messen das aus der Rückseite der Küvette austretende Fluoreszenzlicht. Da sich Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum in der Regel überschneiden, wird ein Teil des kurzwelligen Fluoreszenzlichtes reabsorbiert. Die erhaltenen Spektren zeigen daher mit zunehmender Konzentration der untersuchten Lösungen einen stets steiler werdenden Abfall im kurzwelligen Teil des Fluoreszenzspektrums.

+) vergleiche Fußnote Seite 70.

- 2) Die Fluoreszenzspektren von D.G. Ott und Mitarbeitern sind im Wellenlängenmaßstab gezeichnet. Dadurch erscheinen die Spektren mit abnehmender Wellenlänge zunehmend schmaler und steiler.

Tabelle 7

Verbindung	Relative Fläche		$\lambda_{\text{Fl max}}$ nach D.G.Ott	(m μ) eigene Messung
	nach D.G.Ott	eigene et al. Messung	nach D.G.Ott	eigene Messung
2.5-Diphenyl-oxazol (PPO) Nr. 1	100	100	365 s385	365 s382
2-Phenyl-benzoxazol Nr. 136	93	97	339 354	339 355
2.2'-p-Phenylenebis- (5-phenyl-oxazol) (POPOP) Nr. 166	105	108	420 440	420 442
2.5-Diphenyl-thiazol Nr. 171	48 ⁺)	24	396 s412	393 s410

+) Aus der Darstellung von 2.5-Diphenyl-thiazol nach S. G a b r i e l ⁶³⁾ aus ω -Benzoylamino-acetophenon durch Ringschluß mit Phosphorpentasulfid ist es wahrscheinlich, daß neben dem 2.5-Diphenyl-thiazol stets 2.5-Diphenyl-oxazol entsteht. Dies würde die Unterschiede in den beiden Meßergebnissen erklären.

II) Prüfung der Szintillatoreigenschaften einiger Verbindungen mit ^{137}Cs -Anregung.

Zur Überprüfung der Parallelität zwischen hoher Fluoreszenzausbeute und guten Eigenschaften als Bestandteile von Flüssigkeitsszintillatormischungen wurden einige der gut fluoreszierenden Substanzen auf ihre Eignung als "secondary Szintillators" ⁶⁾ untersucht. Von mehreren, gleich gut fluoreszierenden Substanzen wird sich diejenige als bester Sekundärszintillator erweisen, deren Fluoreszenzspektrum am besten den höchsten Empfindlichkeitsbereich des verwendeten Photomultipliers trifft ⁸⁾. Bei den Untersuchungen wurde ein Photomultiplier Dumont 6363 (S 11 response) verwendet, der bei $\tilde{\nu} = 22\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 445\text{ m}\mu$) sein Empfindlichkeitsmaximum besitzt.

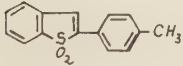
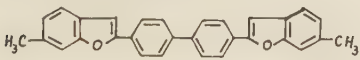
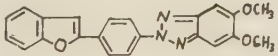
Meßanordnung: 5 ml der Szintillatorlösung befanden sich in einer würfelförmigen Glasküvette (2 cm Kantenlänge), die mit einem Siliconharz blasenfrei auf das Glasfenster des Photomultiplier aufgekittet war. Die Küvette war mit einem Aluminiummantel umkleidet. Ein ^{137}Cs -Präparat ($5\mu\text{C}$), das annähernd punktförmig auf eine Kunststoffolie aufgetragen war, wurde auf die Küvette gelegt. Zur Bestimmung der relativen Impulshöhen (RPH) wurde die Impulshöhe der 620 keV-Konversionselektronen von ^{137}Ba in einem Einkanaldiskriminator gemessen und mit der Impulshöhe des Standards Diphenyloxazol (PPO), $2 \cdot 10^{-2}$ molar ^{x)} in Toluol, verglichen. Die Impulshöhe des Standards wurde 1,00 gesetzt ^{5,6,43)}.

x) Es wurden molare Konzentrationen verwendet.

In Tabelle 8 sind die Meßergebnisse zusammengestellt^{x)}. Da diese von der gewählten Meßanordnung abhängen^{5,6)}, ist eine strenge Übereinstimmung mit den Meßergebnissen anderer Autoren nicht zu erwarten. Die vorliegenden Messungen sollten nur zur Orientierung dienen, ob eine Parallelität zwischen Fluoreszenzausbeute und Eignung als Szintillator auch für bisher nicht untersuchte⁶⁾ Verbindungstypen zutrifft.

x) Diese Messungen hat Herr cand.phys. G. H a r t m a n n im Physikalischen Institut der Universität Erlangen (Direktor: Prof.Dr. R. F l e i s c h m a n n) ausgeführt. Für dieses freundliche Entgegenkommen danke ich herzlich.

Tabelle 8
Relative Impulshöhen (RPH)

Zusammensetzung der Szintillatorlösung		Konzentration (Mol/l)	RPH	Vergleichswerte anderer Autoren
1	2.5-Diphenyl-oxazol	PPO	2×10^{-2}	1,00
2	p-Terphenyl	2×10^{-2} (4,6 g/l)	0,85	0,8 ⁶⁾
3	p-Terphenyl + POPOP Nr. 166	2×10^{-2} 2×10^{-4}	1,25	1,45 ⁶⁾ 1,22 ⁴³⁾
4	p-Terphenyl + 	Nr. 3 2×10^{-4}	1,24	
5	p-Terphenyl + 	Nr. 86 2×10^{-4}	1,18	
6	p-Terphenyl + 	Nr. 95 2×10^{-4}	1,20	

Lösungsmittel in allen Fällen Toluol.

III) Photodimerisation von 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyden.

Die Photodimerisation von Thionaphthen-1.1-dioxyd sowie verschiedener Brom- und Methyl-substituierter Derivate beschreiben W. Davies und F.C. James³²⁾, A. Mustafa^{33,35)} sowie A. Mustafa und S.M. Abdel Dayem Zayed³⁵⁾. Diese Autoren nehmen für die Dimerisationsprodukte übereinstimmend eine Cyclobutanstruktur an.

Die Feststellung der Photodimerisation der 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyde geht auf eine Beobachtung von G. Volz³⁰⁾ zurück. Beim Aufbewahren von 2-p-Chlorphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd am Tageslicht verloren die Kristalle allmählich ihren schwach gelblichen Farbton, sie wurden unlöslich in Benzol, der Schmelzpunkt stieg stark an. Ein ähnliches Verhalten beobachtete auch R. Rößler²⁰⁾ bei einer Reihe einfach substituierter 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyde. In Lösung läßt sich die Photodimerisation der 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyde besonders leicht verfolgen, da das Dimere nicht mehr fluoresziert.

An Hand der Änderung der Fluoreszenz im Laufe der Bestrahlungsdauer wurde die Abhängigkeit der Dimerisationsgeschwindigkeit von der Struktur und dem verwendeten Lösungsmittel untersucht. Dazu wurden Lösungen der Konzentration 10^{-3} Mol/l in Quarzküvetten mit eingeschliffenen Glasstopfen im Spektralphotometer PMQ II der Firma ZEISS mit dem ausgefilterten Licht der Quecksilberlinien bei $\tilde{\nu} = 27\,400\text{ cm}^{-1}$ des Fluoreszenzzusatzgerätes ZFM 4 bestrahlt. Die Änderung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wurde registriert. Als Vergleich diente jeweils eine unbestrahlte Lösung gleicher Zusammensetzung. Diese Bestrahlungsversuche führten zu folgendem Ergebnis. Die Dimerisa-

tionsgeschwindigkeit in Toluol nimmt ab in der Reihenfolge:



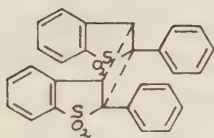
Bei der Bestrahlung von 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxyd in verschiedenen Lösungsmitteln nimmt die Dimerisationsgeschwindigkeit ab in der Reihenfolge:

Cyclohexan > Toluol > Chloroform > n-Butanol $\gg$ Dimethylformamid.

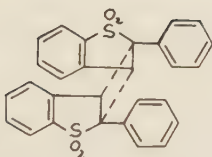
Die Dimeren von 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxyd, 2-p-Chlorphenyl-thionaphthen-1,1-dioxyd und 2-p-Bromphenyl-thionaphthen-1,1-dioxyd wurden präparativ in größeren Mengen hergestellt. Alle drei Produkte waren sehr schwer löslich in Benzol und Alkoholen, leicht löslich in Dimethylformamid und Chloroform, aus dem sie sehr schön kristallin erhalten wurden.

Nach qualitativen Versuchen scheint eine Rückspaltung der Dimeren in die Monomeren auf thermischem und photochemischem Wege möglich zu sein. Erhitzt man die dimeren Produkte kurze Zeit über den Schmelzpunkt ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) und eluiert das braune Reaktionsprodukt mit Benzol, so ist eine kräftige, blaue Fluoreszenz der Benzollösung zu beobachten. Ebenfalls ein Auftreten von Fluoreszenz ist zu beobachten, wenn man die nicht fluoreszierenden Lösungen der Dimeren in Dimethylformamid mehrere Stunden mit Licht der Wellenzahl $37\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 270\text{ m}\mu$, etwa das Absorptionsmaximum der Dimeren) bestrahlt.

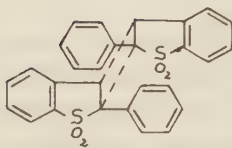
Bei der Annahme der Bildung eines Cyclobutanderivates bei der Photodimerisation, sind für das Dimerisationsprodukt folgende vier Strukturen denkbar,



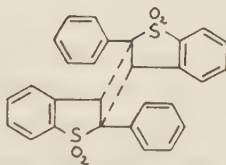
I



II



III



IV

von denen III und IV wegen der größeren Symmetrie als die wahrscheinlicheren anzusehen sind. Der Versuch einer chemischen Strukturermittlung scheint nach den Erfahrungen von W. D a v i e s und F. C. J a m e s ³²⁾ wegen der Reaktionsfähigkeit des Cyclobutanringes wenig aussichtsreich. Beim Dimeren des 2-p-Bromphenylthionaphthen-1.1-dioxyds unterscheiden sich jedoch die Bromabstände im Molekül in den vier möglichen Strukturen deutlich voneinander (abgeschätzt am Kalottenmodell), sodaß mit Hilfe der Röntgenspektroskopie eine Entscheidung der Struktur möglich sein sollte. Für diesen Zweck wäre eine Verbindung, die statt Brom Jod enthält, noch günstiger. Bei der Bestrahlung von 2-p-Jodphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd wurde jedoch kein definiertes Dimeres erhalten; die benzolische Lösung verfärbte sich während der Bestrahlung sehr stark und enthielt deutlich freies Jod.

Versuche zur photochemischen Anlagerung von Phenanthrenchinon ^{36,31,39)} oder Tetrachlor-o-benzochinon ^{40,41,42)} an die, der Äthylendoppelbindung im Stilben ver-

gleichbare Doppelbindung im 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd waren nicht erfolgreich. (Bei Stilben verläuft diese Anlagerung glatt mit guter Ausbeute ³⁹⁾). Bei der Aufarbeitung der Bestrahlungsansätze konnten die Ausgangsprodukte neben dem Dimeren isoliert werden. Anscheinend verläuft die Dimerisation so schnell, daß daneben praktisch keine photochemischen Konkurrenzreaktionen ablaufen.

In der außerordentlich leicht verlaufenden Dimerisierung findet auch die auffallend starke Konzentrationslöschung (vgl. Abb.4, S. 10) der 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyde eine einfache Erklärung. Vereint sich ein angeregtes Molekül mit einem nicht angeregten zum Dimeren (zum Reaktionsmechanismus vgl. G.O. S c h e n c k ⁵⁷⁾), so ist bei der Annahme, daß die Konzentration der nicht angeregten Moleküle stets viel größer ist als die der angeregten, eine Proportionalität zwischen der Dimerisationsgeschwindigkeit und der Konzentration der angeregten Teilchen zu erwarten. Bei völliger Absorption und konstanter Intensität des eingestrahlten Lichtes ist die Gesamtzahl der angeregten Teilchen zwar konstant, sie wird aber bei steigender Konzentration der Lösung in einem zunehmend kleineren Volumen erzeugt, d.h. die Konzentration (Zahl der angeregten Teilchen/Volumen) der angeregten Moleküle steigt und damit die Zahl der Zusammenstöße.

Zur Erklärung der Änderung des Fluoreszenzspektrums des Pyrens in Abhängigkeit von der Konzentration nehmen Th. F ö r s t e r und K. K a s p e r ³⁷⁾ die Bildung eines labilen Dimeren zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül an. Bei dieser Annahme ließe sich die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz auch in den Fällen erklären, in denen kein Dimeres gefaßt werden kann.

Darstellung des Photodimeren von 2-p-Bromphenyl-thio=naphthen-1.1-dioxyd.

Eine Lösung von 3 g 2-p-Bromphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd in 100 ml Benzol wurde in einem von außen wassergekühlten Zylinder (Durchmesser 3,5 cm, Höhe 30 cm), dessen unteres Ende mit einer Glasfritte G 3 und einem Schliffhahn verschlossen war, mit einer Quecksilber-Quarz-Tauchlampe ⁺) (Typ S 81 der Quarzlampen-Gesellschaft m.b.H., Hanau) bestrahlt. Zur Durchmischung der Lösung wurde durch die Fritte ein schwacher Stickstoffstrom hindurchgeblasen. Schon wenige Minuten nach Einschalten der Lampe begann das Dimere anzukristallisieren. Nach 4 Stunden wurde die Bestrahlung abgebrochen. Die ausgefallenen, farblosen Kristalle (2,8 g = 93 % d.Th.) wurden abfiltriert, mit warmem Benzol nachgewaschen und aus 20 ml Dimethylformamid umkristallisiert. Aus Chloroform ließen sich bis 2 cm lange und mehrere mm dicke Kristalle züchten, die bei $\sim 365^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen.

UV-Absorption: $\tilde{\nu}_{\max}^E$ 37 000 cm^{-1} ($\lambda = 270 \text{ m}\mu$), $\epsilon = 1900$.
(in Chloroform)

4,769 mg Substanz: 1,56 ml n/50 Jodlösung.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (642,4)	Ber.: S 9,99 %
	Gef.: S 10,49 %

Auf die gleiche Weise und mit etwa gleich hohen Ausbeuten wurden dargestellt die Dimeren von 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd (Fp $\sim 380^{\circ}$ unter Zersetzung) und von 2-p-Chlorphenyl-thionaphthen-1.1-dioxyd (Fp $\sim 380^{\circ}$ unter Zersetzung).

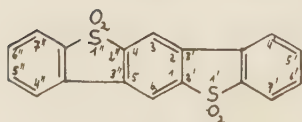
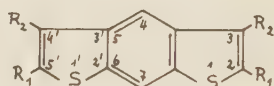
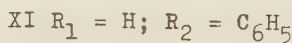
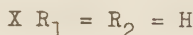
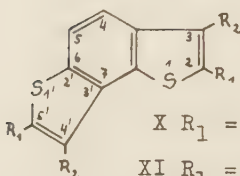
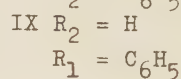
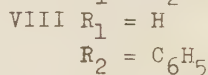
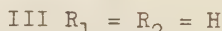
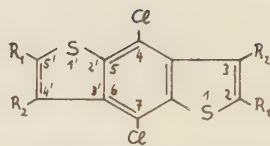
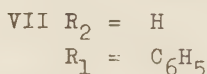
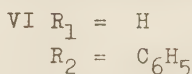
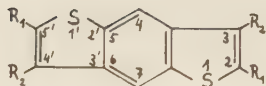
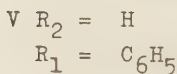
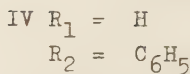
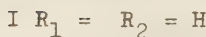
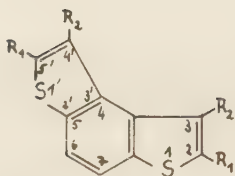
+) Für die freundliche, leihweise Überlassung der Lampe bin ich Herrn Prof. Dr. G. H e s s e sehr zu Dank verpflichtet.

IV) Zur Struktur von Thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen;
Darstellung Diphenyl-substituierter Thiopheno-thio-
naphthene und deren S.S.S'.S'-Tetroxyde.

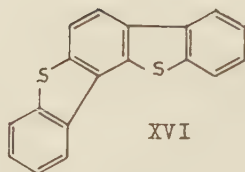
A) Zur Struktur von Thiopheno-2'.3': 5.4-
thionaphthen.

Durch Ringschluß von (β -Dimethoxy-äthyl)-thio=naphthenyl-(5)-sulfid in Polyphosphorsäure erhielten O. D a n n und M. K o k o r u d z ⁴⁶⁾ ein Ringschlußprodukt, dem sie die lineare Struktur II zuschrieben. Die Strukturannahme wurde begründet durch den Abbau. Das Ringschlußprodukt wurde mit Raney-Nickel entschwefelt. Das flüssige Entschwefelungsprodukt, 1.2- oder 1.4-Diäthyl-benzol, wurde zu einer nicht schmelzenden, sublimierbaren Säure oxydiert, deren Dimethylester, der allerdings nur in geringer Menge erhalten wurde, ebenso wie Terephthalsäure-dimethylester bei 140-141° schmolz.

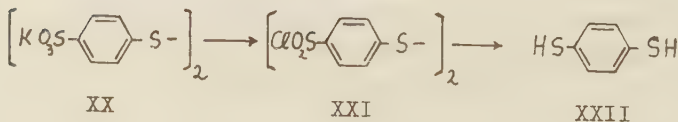
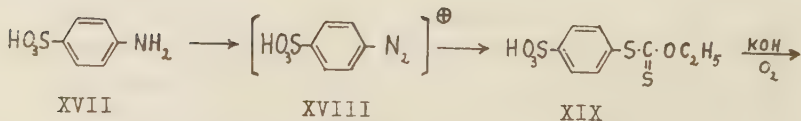
Ein Ringschlußprodukt mit gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften erhielten D.S. R a o und B.D. T i l a k ⁴⁴⁾ durch Polyphosphorsäure-Ringschluß von 1.4-Bis-(ω -dimethoxy-äthyl-mercapto)-benzol. Sie schrieben dem Reaktionsprodukt die anguläre Struktur I zu. Die Strukturannahme wurde begründet durch eine eindeutige Synthese von Thiopheno-2'.3': 5.6-thionaphthen (II), durch Enthalogenie von Thiopheno-2'.3': 5.6-(4.7-dichlor-thionaphthen) (III). Diese gelang durch 23-stündiges Erhitzen auf 190-220° einer Mischung von III mit Kupferoxyd, Essigsäureanhydrid und Pyridin. Das Reaktionsprodukt hatte andere physikalische und chemische Eigenschaften als die von O. D a n n und M. K o k o r u d z beschriebene Verbindung.



XV



XVI



Zur Nachprüfung der Unstimmigkeiten zwischen den beiden Angaben wurde das Thiopheno-2'.3': 5.4-thio=naphthen (I) nach D.S. R a o und B.D. T i l a k, ausgehend von 1.4-Dimercapto-benzol, dargestellt und dessen Struktur auf einem dritten Wege sichergestellt.

Das Ausgangsmercaptan XXII wurde nach Th. Z i n c k e und W. F r o h n e b e r g ⁵²⁾, ausgehend von Sulfanilsäure, dargestellt (s. Formelschema). Die Oxydation des beim Verseifen von XIX primär entstehenden Mercaptans zum Disulfid XX durch den Luftsauerstoff verlief bei großen Ansätzen nicht schnell genug. Es erwies sich als günstig, diese Oxydation entweder durch Durchleiten eines kräftigen Luftstromes durch den Verseifungsansatz oder durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu beschleunigen.

1.4-Dimercapto-benzol wurde nach D.S. R a o und B.D. T i l a k ⁴⁴⁾ mit Bromacetaldehyd-dimethylacetal veräthert. Der Äther wurde in Chlorbenzollösung mit Polyphosphorsäure ringgeschlossen. Das Ringschlußprodukt wurde mit Raney-Nickel entschwefelt. Bei der Entschwefelung des Ringschlußproduktes muß bei Vorliegen der angulären Struktur I 1.2-Diäthylbenzol erhalten werden, bei Vorliegen der linearen Struktur II 1.4-Diäthylbenzol. Durch Vergleich des IR-Spektrums des Entschwefelungsproduktes mit den IR-Spektren von reinem 1.2- und 1.4-Diäthylbenzol sollte eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturen möglich sein. 1.4-Diäthylbenzol wurde durch C l e m m e n s e n -Reduktion von p-Äthyl-acetophenon ⁵⁶⁾ hergestellt, 1.2-Diäthylbenzol durch C l e m m e n s e n -Reduktion von o-Äthyl-acetophenon ⁴⁸⁾. Beide Produkte wurden durch fraktionierte Destillation an einer 1 m-Drehbandkolonne⁴⁾ gereinigt. Beim Vergleich der IR-Spektren konnte eine Identität

+) Firma E. H a a g e, Apparatebau, Mülheim (Ruhr).

des Entschwefelungsproduktes mit 1.4-Diäthyl-benzol ausgeschlossen werden. Es bestand aber auch keine völlige Übereinstimmung mit dem Spektrum des 1.2-Diäthyl-benzols. Dies war wohl hauptsächlich auf die geringe Reinheit des Entschwefelungsproduktes zurückzuführen. Die Reinigung bereitete wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge (etwa 2 g) Schwierigkeiten.

Als chemischer Strukturbeweis bot sich eine Bromierung des Entschwefelungsproduktes an. Die Tetrabrom-derivate von 1.2- und 1.4-Diäthyl-benzol unterscheiden sich erheblich im Schmelzpunkt ^{50,51)}. Die Bromierung von 1.4-Diäthyl-benzol lieferte das von A. K l a g e s und R. K e i l ⁵⁰⁾ beschriebene 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-diäthyl-benzol vom Schmelzpunkt 112°. Die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Bromierung von 1.2-Diäthyl-benzol lieferte jedoch nicht das von A. V o s s w i n k e l ⁵¹⁾ beschriebene 3.4.5.6-Tetrabrom-1.2-diäthyl-benzol vom Schmelzpunkt 64,5°, sondern ein Produkt vom Schmelzpunkt 135-136°, das nach der Analyse ein Hexabrom-derivat des 1.2-Diäthyl-benzols war. Die unter gleichen Bedingungen ausgeführte Bromierung des Entschwefelungsproduktes lieferte ebenfalls ein Bromierungsprodukt vom Schmelzpunkt 134-136°. Der Schmelzpunkt erfuhr beim Mischen mit dem aus 1.2-Diäthyl-benzol erhaltenen Bromierungsprodukt keine Depression. Die IR-Spektren der Bromderivate des 1.2-Diäthyl-benzols und des Entschwefelungsproduktes waren völlig identisch, sodaß die von D.S. R a o und B.D. T i l a k ⁴⁴⁾ angenommene, anguläre Struktur I für das vorliegende Thiopheno-thionaphthen als gesichert anzusehen ist.

Fr. Dr. G. V o l z danke ich herzlich für die Aufnahme der IR-Spektren.

B) Darstellung Diphenyl-substituierter Thiopheno-
thionaphthene und deren S.S.S'.S'-Tetroxyde.

Um den Einfluß eines ankondensierten, zweiten Thiophen-1.1-dioxyd-ringes auf die Fluoreszenzausbeute des 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyds festzustellen, wurden Diphenyl-substituierte Thiopheno-thionaphthene dargestellt. 1.3-Dimercapto-benzol ⁴⁾ und 1.4-Dimercapto-benzol ⁵²⁾ wurden mit ω -Chlor-acetophenon nach G. F i n z i ^{59,60)} veräthert. Die Phenacyläther wurden in Polyphosphorsäure ringgeschlossen. Ringschlußversuche mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol (vgl. ²²⁾) waren nicht erfolgreich.

Der Ringschluß von 1.3-Diphenacylmercapto-benzol gelang mit guter Ausbeute (74 % d.Th.) in Polyphosphorsäure bei 190⁰ und lieferte ein Ringschlußprodukt vom Schmelzpunkt 159-159,5⁰. Dem Ringschlußprodukt können die Strukturen XI, XII, XIII oder XIV (s. Formelschema S.82) zugeschrieben werden. Nach D.S. R a o und B.D. T i l a k ⁴⁷⁾ entsteht beim Ringschluß von 1.3-Bis-(ω -dimethoxyäthylmercapto)-benzol überwiegend das anguläre Ringschlußprodukt X, beim Ringschluß von 1.3-Bis-(α -ketocyclohexylmercapto)-benzol ausschließlich das anguläre Ringschlußprodukt XVI. Es dürften daher wohl auch im vorliegenden Fall die angulären Strukturen XI bzw. XII als die wahrscheinlicheren anzusehen sein. Unter den gewählten Ringschlußbedingungen (Polyphosphorsäure 190⁰) tritt normalerweise eine Wanderung des Phenylrestes aus der 3-Stellung in die 2-Stellung ein ^{23,20)}. Da das aus dem Ringschlußprodukt durch Oxydation mit

+) Bei der Darstellung durch Reduktion von Benzol-1.3-disulfochlorid nach Th. Z i n c k e und O. K r ü g e r ⁵⁸⁾ bewährte sich die Anwendung von amalgmiertem Zink.

Wasserstoffperoxyd in Eisessig dargestellte S.S.S'.S'-Tetroxyd wider Erwarten nicht fluoreszierte, ist zu vermuten, daß diese Wanderung im vorliegenden Fall nicht eingetreten ist. Nach M. K o k o r u d z^{+) und R. R ö ß l e r} ²⁰⁾ fluoreszieren die 3-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyde im Gegensatz zu den 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxyden nicht. Dem Ringschlußprodukt wäre danach als wahrscheinlichste Struktur Formel XI zuzuschreiben.

Der Ringschluß von 1.4-Diphenacylmercapto-benzol gelang in Polyphosphorsäure nur mit sehr geringer Ausbeute (4 % d.Th.) und lieferte ein Produkt vom Schmelzpunkt 247-248°. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute (24 % d.Th.) wurde durch Ausführung des Polyphosphorsäure-ringschlusses in o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel erzielt. Dem Ringschlußprodukt können die Strukturen IV, V, VI oder VII zugeschrieben werden. Nach Untersuchungen von D.S. R a o und B.D. T i l l a k ⁴⁴⁾ und den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen zur Strukturermittlung von Thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen dürften auch hier die angulären Strukturen IV bzw. V als die wahrscheinlicheren anzusehen sein. Auf Grund der sehr geringen Fluoreszenz des S.S.S'.S'-Tetroxydes (vgl. Tab.6, Nr.62) ist auch hier zu vermuten, daß die Wanderung der Phenyl-reste aus der 3- bzw. 4'-Stellung in die 2- bzw. 5'-Stellung nicht stattgefunden hat.

Zur Strukturermittlung wurde versucht, das 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-4.7-dichlor-(thiopheno-2'.3': 5.6-thionaphthen) VIII bzw. IX darzustellen, aus dem durch Enthalogenie rung ⁴⁴⁾ das lineare Produkt VI bzw. VII entstehen müßte. 2.5-Dichlor-1.4-dimercapto-benzol ⁴⁴⁾ wurde mit ω -Chlor-acetophenon veräthert. Ein Ringschluß des Äthers gelang jedoch weder in Polyphosphor-

+) Unveröffentlichte Arbeiten.

säure noch mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol.

Entschwefelungsversuche mit Raney-Nickel zur Konstitutionsermittlung wurden nicht ausgeführt.

C) Darstellung von Dithionaphtheno-2'.3': 1.2-2''.3'': 4.5-benzol-1'.1'.1''.1''-tetroxyd (XV), Dia-
cetyl- und Dibenzoyl-benzidinsulfon.

Dithionaphtheno-2'.3': 1.2-2''.3'': 4.5-benzol wurde nach D.S. R a o und B.D. T i l l a k ⁴⁵⁾ dargestellt und mit Wasserstoffperoxyd in Propionsäure zum 1'.1'.1''.1''-tetroxyd oxydiert. Es wurden farblose Nadelchen erhalten, die im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 460° schmolzen. Die Lösung in Dimethylformamid fluoreszierte kräftig blauviolett (vgl. Tabelle 6, Nr.61).

Um den Einfluß der Benzoylgruppe auf die Fluoreszenzausbeute zu studieren (vgl. S.69) wurde Benzidinsulfon ³⁸⁾ in Pyridin acetyliert und benzoyliert. Die Benzoylverbindung fluoreszierte merklich schlechter als die Acetylverbindung (vgl. Tabelle 6, Nr.160 und Nr. 161).

D) V e r s u c h s t e i l

Die Elementaranalysen wurden bei A. B e r n-
h a r d t, Mülheim (Ruhr), ausgeführt.

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wur-
den bis 320° im Kupferblock nach L i n d s t r ö m
bestimmt. Zur Bestimmung von Schmelzpunkten oberhalb
 320° wurde ein Aluminiumblock mit einer Bohrung für
ein Quecksilberthermometer mit einem Meßbereich bis
 630° benutzt.

1) Darstellung von 1.4-Diäthyl-benzol, 2.3.5.6- Tetrabrom-1.4-diäthyl-benzol, 1.2-Diäthyl-benzol und Hexabrom-1.2-diäthyl-benzol.

a) 1.4-Diäthyl-benzol: 100 g geraspeltcs Zink wur-
den mit 100 ml einer 5 %igen Sublimatlösung, der 3 ml
Salzsäure zugesetzt waren, übergossen und eine Stunde
stehengelassen. Dann wurde die Sublimatlösung abgegös-
sen. Es wurden 18 g p-Äthyl-acetophenon ⁵⁶⁾, 40 ml
konzentrierte Salzsäure und 80 ml Wasser zugefügt und
unter Rückfluß zu kräftigem Sieden erhitzt. In halb-
stündigem Abstand wurden je 5 ml konz. Salzsäure zu-
gesetzt (Gesamt-Salzsäure-Verbrauch 120 ml). Nach sie-
benstündigem Erhitzen wurde der gebildete Kohlenwas-
serstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Die organi-
sche Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, über
 CaCl_2 und anschließend über metallischem Natrium ge-
trocknet. Das Rohprodukt wurde über geschmolzenem Na-
trium an einer 1 m-Drehbandkolonne fraktioniert de-
stilliert. Das Destillat wurde in Fraktionen von 0,3
ml aufgefangen; die in Siedepunkt und Brechungsindex
übereinstimmenden Fraktionen wurden vereinigt. Aus-
beute: 5 g; $Kp_{63} 108^{\circ}$; $n_D^{27} 1,4936 \hat{=} n_D^{20} 1,4965$.

Literaturwerte: $Kp_{760} 183^{\circ} 61)$; $n_D^{20} 1,4967 55)$.

b) 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-diäthyl-benzol: 0,1 g feingranuliertes Aluminium wurden in einem Reagenzglas tropfenweise mit 3 ml Brom versetzt, so daß keine allzu heftige Reaktion eintrat. Die Mischung wurde im Eisbad gekühlt. Aus einer zu einer Kapillare ausgezogenen Pipette wurden 5 Tropfen (= 50 mg) 1.4-Diäthyl-benzol zugesetzt. Jeder einfallende Tropfen reagierte sofort unter heftigem Zischen. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde im Eisbad stehengelassen. Dann wurde es in verdünnte Salzsäure gegossen. Das überschüssige Brom wurde durch Kochen entfernt. Das bromierte Produkt schied sich als eine halbfeste Masse ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 8 ml Äthanol wurden farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt $109-112^{\circ}$ erhalten (Lit.Fp. $112^{\circ} 50)$).

c) 1.2-Diäthyl-benzol: wurde auf die gleiche Weise wie 1.4-Diäthyl-benzol durch C l e m m e n s e n - Reduktion von o-Äthyl-acetophenon ⁴⁸⁾ dargestellt und durch fraktionierte Destillation an der Drehbandkolonne gereinigt. Die Fraktionen, die in Siedepunkt und Refraktion übereinstimmten, wurden vereinigt. Ausbeute: etwa 5 ml, $Kp_{57} 108^{\circ}$, $n_D^{24} 1,5035 \hat{=} n_D^{20} 1,5053 55)$. Literaturwerte ⁵⁴⁾: $Kp_{760} 176-177^{\circ}$; $Kp_{12} 66-67^{\circ}$; $n_D^{22} 1,50257$.

d) Hexabrom-1.2-diäthyl-benzol: 1.2-Diäthyl-benzol wurde auf die gleiche Weise wie 1.4-Diäthyl-benzol bromiert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurden lange, derbe Nadeln vom Schmp. $135-136^{\circ}$ erhalten.

31,04 mg Substanz: 15,53 ml n/50 $AgNO_3$.

$C_{10}H_8Br_6$ (607,67)	Ber.: Br 78,91 %
	Gef.: Br 79,95 %

2) Darstellung des Kaliumsalzes der Diphenyl-disulfid-4.4'-disulfosäure ⁵²⁾.

350 g (1,5 Mol) kristallines, sulfanilsaures Natrium wurden auf übliche Weise diazotiert. Das möglichst trocken gesaugte Diazoniumsalz wurde unter Rühren spatelspitzenweise in eine auf 70° erwärmte Lösung von 210 g (1,3 Mol) Kaliumäthyl-xanthogenat in 800 ml Wasser eingetragen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde kurz aufgekocht und von einem in geringer Menge entstandenen, öligen Nebenprodukt im Scheidetrichter abgetrennt. Die tief rotbraune Lösung wurde mit einer Lösung von 220 g Kaliumhydroxyd in 150 ml Wasser versetzt und drei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zu der etwas abgekühlten Lösung wurde konzentrierte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt (300-350 ml; Vorsicht, starkes Schäumen). Die trübe, dunkelbraune Lösung wurde mit Kohle gekocht, filtriert und auf ein Volumen von etwa einem Liter eingeengt. Nach dem Abkühlen auf etwa 70° wurden 100 ml Wasserstoffperoxyd (30%) zugesetzt. Die Lösung färbte sich dabei tiefviolett, das Disulfid begann nach wenigen Minuten in sternförmigen Kristallen auszukristallisieren. Es wurde über Nacht stehengelassen. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich. Ausbeute: 180 g = 60 % d.Th. bezogen auf Kaliumäthyl-xanthogenat; weißes Kristallpulver.

3) Darstellung und Entschwefelung von Thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen; Bromierung des Entschwefelungsproduktes.

a) 1.4-Bis-(ω -dimethoxyäthylmercapto)-benzol ⁴⁴⁾:

6 g (0,26 Mol) Natrium wurden in 180 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 18 g (0,125 Mol) 1.4-Dimercapto-benzol ⁵²⁾ gegeben und nach dem Erkalten 45 g

(0,26 Mol) Bromacetaldehyd-dimethylacetal. Die Mischung wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Hauptmenge des Methanols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über CaCl_2 getrocknet. Der Äther wurde im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieben 36 g (89 % d.Th.) eines braunen Öles, das nach mehrstündigem Stehen kristallin erstarrte. Ein kleiner Teil des Produktes wurde aus Benzin umkristallisiert und lieferte bei $39-41^\circ$ schmelzende Kristalle (Lit. Fp $41,5-42^\circ$ ⁴⁴)).

b) Thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen ⁴⁴): 13 g (0,04 Mol) des oben erhaltenen, braunen Rohproduktes von 1.4-Bis-(ω -dimethoxyäthylmercapto)-benzol wurden in 200 ml Chlorbenzol gelöst. Die Lösung wurde mit einer Mischung von 120 ml Phosphorsäure ($d = 1.7$) und 200 g Diphosphorpentoxyd 3 Stdn. im Ölbad (160°) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Chlorbenzollösung wurde abgegossen, der Rückstand wurde zweimal mit je 150 ml Chlorbenzol ausgekocht. Die vereinigten Chlorbenzollösungen wurden im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein braunes Öl, das in Benzol aufgenommen und über eine Aluminiumoxydsäule chromatographiert wurde. Das Eluat wurde fraktioniert aufgefangen. Beim Abdunsten des Lösungsmittels lieferten die ersten Fraktionen ein gelbliches, kristallines Produkt. Die letzten Fraktionen lieferten geringe Mengen eines schmierigen Produktes. Die kristallinen Fraktionen wurden in wenig Benzol aufgenommen und ein zweites Mal über Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurde ein farbloses Produkt erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 2 g (26 % d.Th.) farbloser Plättchen vom Schmp. $117-118^\circ$ lieferte. (Lit. Fp 118° ⁴⁴)).

c) Entschwefelung von Thiopheno-2'.3': 5.4-

thionaphthen: 5 g (I) wurden in 300 ml Methanol mit 100 g frisch bereiteten Raney-Nickels ⁵³⁾ 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Raney-Nickel abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit einem Liter Wasser verdünnt und 3 mal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten, ätherischen Lösungen wurden über CaCl_2 und anschließend über Natrium getrocknet. Der Äther wurde im schwachen Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt. Der Rückstand, 2-3 g farbloses Öl, wurde im Kugelrohr über geschmolzenem Natrium bei Normaldruck destilliert. Bei etwa 180° gingen ca. 2 g einer farblosen Flüssigkeit über, n_D^{21} 1,5023, das entspricht ⁵⁵⁾ n_D^{20} 1,5018.

Literaturwerte: 1.2-Diäthyl-benzol n_D^{20} 1,5017 ⁵⁴⁾.

1.4-Diäthyl-benzol n_D^{20} 1,4967 ⁵⁵⁾.

d) Bromierung des Entschwefelungsproduktes: Die Bromierung wurde unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie die von 1.4- und 1.2-Diäthyl-benzol. Zu einer Lösung von 0,1g Aluminium in 3 ml Brom wurden 200 mg (20 Tropfen à 10 mg) des Entschwefelungsproduktes unter Eiskühlung zugetropft. Nach einer Stunde wurde der Ansatz in verdünnte Salzsäure gegossen. Das überschüssige Brom wurde weggekocht. Der halb feste Rückstand wurde mit 100 ml Äthanol ausgekocht. Es hinterblieb ein kleiner, in Äthanol unlöslicher Rest. Beim Abkühlen fielen aus dem Äthanol geringe Mengen eines feinkristallinen Produktes vom Schmp. $135-190^\circ$ aus. Die Menge war so gering, daß eine weitere Reinigung nicht möglich war. Es wurde von dem Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde auf ein Volumen von 15 ml eingengt. Beim Abkühlen kristallisierten 0,6 g (66 % d.Th. berechnet als Hexabrom-diäthyl-benzol) langer, farbloser Nadelchen

aus, die bei 134-136° schmolzen. Beim Mischen mit dem aus 1.2-Diäthyl-benzol erhaltenen Bromierungsprodukt ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

- 4) Darstellung von 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 6.7-(oder-2'.3': 6.5-)thionaphthen], (XII bzw. XI oder XIV bzw. XIII), 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 5.4-(oder-2'.3': 5.6-)thionaphthen] (V bzw. IV oder VII bzw. VI) sowie deren 1.1.1'.1'-Tetroxyde.

a) 1.3-Diphenacylmercapto-benzol ⁵⁹⁾: 7 g (0,3 Mol) Natrium wurden in 350 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 21 g (0,15 Mol) 1.3-Dimercapto-benzol ⁵⁸⁾ gegeben. Die auf 10° abgekühlte Mischung wurde unter Umschwenken mit einer Lösung von 58 g (0,3 Mol) ω-Bromacetophenon in 500 ml Methanol versetzt. Dabei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Es wurde eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei fast alles wieder in Lösung ging. Die heiße Lösung wurde mit 300 ml Wasser versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde - nach dem Abkühlen im Eisbad - abgenußt, mit Wasser und wenig 50 %igem Methanol nachgewaschen und aus 500 ml Isopropanol umkristallisiert. Es fielen 45 g (80 % d.Th.) farbloser Nadelchen vom Schmp. 95° aus (Lit.Fp 95° ⁵⁹⁾).

b) 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 6.7-thionaphthen](XII bzw. XI) oder 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 6.5-thionaphthen] (XIV bzw. XIII): 6 g (0,016 Mol) 1.3-Diphenacylmercapto-benzol wurden in einer Mischung von 60 ml Phosphorsäure (d = 1.7) und 120 g Diphosphorpentoxyd unter Rühren 2 1/2 Stdn. auf 180-190° erhitzt. Das Re-

aktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und dreimal mit je 200 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzollösungen wurden 2 mal mit 2n-Natronlauge und 2 mal mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und anschließend im Vakuum auf ein Volumen von etwa 150 ml eingeengt. Diese Lösung wurde über Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wurden 4 g (74 % d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. $155-157^\circ$ erhalten. Nach Umkristallisation aus Glycolmonomethyläther und Cyclohexan lag der Schmp. bei $159-159,5^\circ$.

4,209 mg Substanz: 11,82 mg CO_2 ; 1,51 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (342.48) Ber.: C 77,2 % H 4,10 %
Gef.: C 76,64 % H 4,01 %

c) 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 6.7-thionaphthen-1.1.1'.1'-tetroxyd], oder 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 6.5-thionaphthen-1.1.1'.1'-tetroxyd]: 1 g (0,003 Mol)

des aus 1.3-Diphenacylmercapto-benzol erhaltenen Ringschlußproduktes (XI, XII, XIII oder XIV) wurde in 30 ml Eisessig gelöst. Zur siedenden Lösung wurden 2 ml Wasserstoffperoxyd (30%) zutropft. Es wurde 10 Min. gekocht, dann wurde das Reaktionsgemisch in eine etwa 10 %ige Kochsalzlösung gegossen. Es schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltriert, getrocknet und aus 12 ml Eisessig unter Zusatz von Kohle umkristallisiert wurden. Es wurden 0,5 g (42 % d.Th.) farbloser Nadelchen erhalten, die bei $279-280^\circ$ schmolzen. Die benzolische Lösung fluoreszierte nicht.

4,051 mg Substanz: 9,68 mg CO_2 ; 1,28 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (406.48) Ber.: C 65,00 % H 3,45 %
Gef.: C 65,21 % H 3,54 %

d) 1.4-Diphenacylmercapto-benzol ⁶⁰⁾: 7 g (0,3 Mol) Natrium wurden in 350 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 21 g (0,15 Mol) 1.4-Dimercapto-benzol ⁵²⁾ gegeben. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung wurde unter Umschwenken mit einer Lösung von 58 g (0,3 Mol) ω -Brom-acetophenon in 350 ml Methanol versetzt. Dabei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Es wurde eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann wurde mit 300 ml Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 50 %igem Methanol gewaschen und bei 110° getrocknet. Das gelbliche Pulver (52 g) wurde aus 150 ml Glycolmonomethyläther umgelöst. Es wurden 48 g (86 % d.Th.) farbloser Nadelchen erhalten, die bei 145° schmolzen (Lit. Fp 146° ⁶⁰⁾).

e) 2.5'-(bzw.3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen] (V bzw. IV) oder 2.5'-(bzw.3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 5.6-thionaphthen] (VII bzw. VI): Eine Lösung von 15 g (0,04 Mol) 1.4-Diphenacylmercapto-benzol in 100 ml o-Dichlorbenzol wurde mit einer Mischung von 60 ml Phosphorsäure (d = 1.7) und 120 g Diphosphorpentoxyd unter kräftigem Rühren drei Stunden im Ölbad (190°) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und dreimal mit heißem Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden über CaCl₂ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft. Es hinterblieb eine braune Schmiere, aus der sich beim Digerieren mit 20 ml Aceton ein fester Bestandteil abschied. Es wurde abfiltriert, mit 10 ml Aceton nachgewaschen und möglichst trocken gesaugt. Der noch feuchte Filtrationsrückstand wurde sofort in 200 ml n-Butanol gelöst. Die Lösung wurde mit Kohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten 3,3 g (24,4 % d.Th.) gelblicher Nadeln aus,

die bei 247-248° schmolzen.

4,045 mg Substanz: 11,38 mg CO₂ ; 1,46 mg H₂O.

C ₂₂ H ₁₄ S ₂ (342.48)	Ber.: C 77,2 %	H 4,1 %
	Gef.: C 76,78 %	H 4,04 %

f) 2.5'-(bzw.3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 5.4-thionaphthen-1.1.1'.1'-tetroxyd] oder 2.5'-(bzw. 3.4')-Diphenyl-[thiopheno-2'.3': 5.6-thionaphthen-1.1.1'.1'-tetroxyd]: 1 g (0,003 Mol) des Ringschlußproduktes aus 1.4-Diphenacylmercapto-benzol (IV, V, VI oder VII) wurde in 50 ml Eisessig gelöst. Zur siedenden Lösung wurden 2 ml Wasserstoffperoxyd (30%) gegeben. Es wurde 10 Min. gekocht, dann wurden weitere 8 ml Wasserstoffperoxyd (30%) zugegeben. Es wurde noch 2 Min. gekocht, dann wurde das Reaktionsgemisch in eine etwa 10 %ige Kochsalzlösung gegossen. Die ausfallenden, zitronengelben Flocken wurden abfiltriert, getrocknet (1,1 g) und aus 175 ml Eisessig unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Es wurden 0,3 g (25 % d.Th.) leuchtend gelbe, fiederförmige Kristalle erhalten, die bei 360° schmolzen. In Benzol gelöst (Löslichkeit ~ 1 mg /ml) fluoresziert die Substanz grünblau.

4,255 mg Substanz: 10,16 mg CO₂ ; 1,31 mg H₂O.

C ₂₂ H ₁₄ O ₄ S ₂ (406.48)	Ber.: C 65,00 %	H 3,45 %
	Gef.: C 65,16 %	H 3,45 %

5) Darstellung von 1.4-Diphenacylmercapto-2.5-dichlorbenzol.

10 g (0,25 Mol) Natriumhydroxyd-rotuli wurden in 10 ml Wasser und 150 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 21 g (0,1 Mol) 2.5-Dichlor-1.4-dimercapto-benzol ⁴⁴⁾ gegeben. Die auf etwa 5° abgekühlte Lösung wurde unter Umschwenken mit einer Lösung von 31 g (0,2 Mol)

ω -Chlor-acetophenon in 300 ml Methanol versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein weißer Niederschlag ab. Es wurde 1 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich der Äther in gelblichen Nadelchen ab. Er wurde abgenutscht und aus Glycolmonomethyläther unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Es wurden 33 g (74 % d.Th.) farbloser Nadelchen erhalten, die bei 196-197° schmolzen.

4,237 mg Substanz: 9,16 mg CO₂ ; 1,43 mg H₂O.

C₂₂H₁₆Cl₂O₂S₂ (447,38) Ber.: C 59,1 % H 3,61 %
Gef.: C 59,0 % H 3,78 %

6) Darstellung von Dithionaphtheno-2'.3': 1.2-2''.3'': 4.5-benzol-1'.1'.1''.1''-tetroxyd (XV).

550 mg (0,0011 Mol) Dithionaphtheno-2'.3': 1.2-2''.3'': 4.5-benzol^{4s)} wurden in 225 ml Propionsäure gelöst. Zu der siedenden Lösung wurden 10 ml Wasserstoffperoxyd (30%) getropft. Es wurde 10 Min. gekocht, dann wurden weitere 50 ml Wasserstoffperoxyd (30%) zugegeben und weitere 5 Min. im Sieden gehalten. Es wurde mit 100 ml Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten wurde der kristalline Niederschlag abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen und bei 110° getrocknet (620 mg, 93 % d.Th.). Das gelb gefärbte Produkt wurde zweimal aus je 110 ml Dimethylformamid unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Die Mutterlaugen fluoreszierten intensiv blau-violett. Es wurden 400 mg (60 % d.Th.) fast farbloser Nadelchen erhalten, die ab 360° sublimierten und bei 460° schmolzen (im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen).

4,48 mg Substanz: 10,09 mg CO₂ ; 1,16 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₄S₂ (354,41) Ber.: C 61,00 % H 2,85 %
Gef.: C 61,46 % H 2,90 %

7) Darstellung von N.N'-Diacetyl- und N.N'-Dibenzoyl-benzidinsulfon.

a) Benzidinsulfon ³⁸⁾, in Dimethylformamid gelöst, wurde durch Chromatographie an einer Aluminiumoxydsäule gereinigt. Beim Verdünnen des Eluates mit dem gleichen Volumen Methanol kristallisierte das Benzidinsulfon in hellorange gefärbten Nadeln vom Schmp. 335-336° (unter Zersetzung) aus.

b) N.N'-Diacetyl-benzidinsulfon: Eine Lösung von 5 g (0,023 Mol) kristallinem Benzidinsulfon in 200 ml Pyridin wurde mit 10 ml Acetylchlorid versetzt und 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen. Nach Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion fiel allmählich ein braunes, flockiges Produkt aus. Es wurde abgenutscht (5 g) und in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wurde mit viel Kohle gekocht, filtriert und mit 50 ml Methanol versetzt. Über Nacht kristallisierten 3 g (40 % d.Th.) hellgelber Nadelchen vom Schmp. 390° (unter Zersetzung) aus. Die Mutterlauge fluoreszierte intensiv blau-violett.
4,28 mg Substanz: 9,11 mg CO₂ ; 1,76 mg H₂O.

C₁₆H₁₄N₂O₄S (330.37) Ber.: C 58,2 % H 4,3 %
Gef.: C 58,09 % H 4,6 %

c) N.N'-Dibenzoyl-benzidinsulfon: Eine Lösung von 5 g (0,023 Mol) kristallinem Benzidinsulfon in 200 ml Pyridin wurde mit 10 ml Benzoylchlorid versetzt und 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2n-Natronlauge und Wasser gewaschen und aus 75 ml Dimethylformamid unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Es wurden 8 g (77 % d.Th.) sehr leicht-

ter, schwach grünlich schimmernder Kristalle erhalten,
die bei 420° unter Zersetzung schmolzen.

4,005 mg Substanz: 10,04 mg CO_2 ; 1,42 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	(454.52)	Ber.:	C 68,8 %	H 4,00 %
		Gef.:	C 68,41 %	H 3,97 %

Literaturverzeichnis

- 1) H. K a l l m a n n und M. F u r s t ,
Physic. Rev. 79, 857 (1950).
- 2) H. K a l l m a n n und M. F u r s t ,
Physic. Rev. 81, 853 (1951).
- 3) M. F u r s t und H. K a l l m a n n ,
Physic. Rev. 85, 816 (1952).
- 4) H. K a l l m a n n und M. F u r s t ,
Nucleonics 8, 32 (1951).
- 5) F.N. H a y e s , D.G. O t t , V.N. K e r r und
B.S. R o g e r s , Nucleonics 13, 38 (1955).
- 6) F.N. H a y e s , D.G. O t t und V.N. K e r r ,
Nucleonics 14, 42 (1956).
- 7) D.G. O t t , F.N. H a y e s , V.N. K e r r und
R.W. B e n z , Science 123, 1071 (1956).
- 8) D.G. O t t , F.N. H a y e s , E. H a n s b u r y
und V.N. K e r r , J.Amer.chem.Soc. 79, 5448 (1957).
- 9) M.D. B a r n e t t , G.H. D a u b , F.N. H a y e s
und D.G. O t t , J.Amer.chem.Soc. 81, 4583 (1959).
- 10) M.D. B a r n e t t , G.D. D a u b , F.N. H a y e s
und D.G. O t t , J.Amer.chem.Soc. 82, 2282 (1960).
- 11) G. K o r t ü m und W. H e s s ,
Z.physik.Chem. N.F. 19, 142 (1959).
- 12) E. L i p p e r t , W. N ä g e l e , I. S e i b o l d -
B l a n k e n s t e i n , U. S t a i g e r und
W. V o s s , Z.analyt.Chem. 170, 1 (1959).
- 13) Th. F ö r s t e r , Fluoreszenz organischer Verbin-
dungen, Göttingen 1951.

- 14) bezogen von der Firma Nuclear Enterprises (G.B.) Ltd., Edinburgh.
- 15) O. K n o b l a u c h, Ann.Physik 54, 193 (1895).
- 16) R.W. P o h l, Einführung in die Physik, Band III, Optik und Atomphysik, 10.Aufl., Springer-Verlag 1958, S.147.
- 17) Firma Z e i s s, Oberkochen, Gebrauchsanweisung zum Spektralphotometer P M Q II.
- 18) F. U l l m a n n, Liebigs Ann. Chem. 327, 112 (1903).
- 19) H o u b e n - W e y l, Methoden der organischen Chemie, Band 3/2, 4.Aufl. 1955, S.607.
- 20) R. R ö ß l e r, Dissertation Erlangen 1959.
- 21) H. S t o r k, Dissertation Erlangen 1960.
- 22) vgl. die gleichzeitig zur Annahme eingereichte Dissertationsarbeit von E. H i e k e, Erlangen.
- 23) O. D a n n und M. K o k o r u d z, Chem.Ber. 91, 172 (1958).
- 24) H.A. S t a a b, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie 1959, S.399 ff.
- 25) W. W e s t, "Fluorescence and Phosphorescence" in "Chemical Applications of Spectroscopy", Interscience Publishers Inc., New York, N.Y., 1956.
- 26) F. K e h r m a n n und H. B ü r g i n, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1246 (1896).
ref. in 26a) S.78.
- 26a) H. K a u f m a n n, Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution in Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Enke Verlag, Stuttgart 1906.
- 27) R.B. C o r e y und J. D o n o h u e, J.Amer.chem.Soc. 72, 2899 (1950).

- 28) R.B. C o r e y, Fortschr.Chem.organ.Naturst.
8, 310 (1951).
- 29) L. P a u l i n g und L.O. B r o c k w a y,
J.Amer.chem.Soc. 59, 1223 (1937).
- 30) G. V o l z, Privatmitteilung 1958.
- 31) A. S c h ö n b e r g, Präparative organische
Photochemie, Springer Verlag 1958.
- 32) W. D a v i e s und F.C. J a m e s,
J.chem.Soc. (London) 1955, 314.
- 33) A. M u s t a f a, Nature 175, 992 (1955).
- 34) H. B r u c k, Dissertation Erlangen 1957.
- 35) A. M u s t a f a und S.M. Abdel Dayem Zayed,
J.Amer.chem.Soc. 78, 6174 (1956).
- 36) K. A l d e r und M. S c h u m a c h e r,
Fortschr.Chem.organ.Naturst. 10, 24 (1953).
- 37) Th. F ö r s t e r und K. K a s p e r,
Z.Elektrochem. 59, 976 (1955).
- 38) P. F r i e d l ä n d e r, Fortschritte der Theer-
farbenfabrikation 1, 498 (1888).
- 39) A. S c h ö n b e r g und A. M u s t a f a,
J.chem.Soc. (London) 1944, 378.
- 40) A. S c h ö n b e r g und N. L a t i f,
J.Amer.chem.Soc. 72, 4828 (1950).
- 41) L. H o r n e r und H. M e r t z,
Liebigs Ann.Chem. 570, 89 (1950).
- 42) C.L. J a c k s o n und R.D. M c L a u r i n,
Amer. chem. J. 37, 11 (1907).
- 43) U. N a y, H.J. E i c h h o f f, G. H e r r m a n n
und H.O. W i r t h, Z.Elektrochem. 64, 1098 (1960).

- 44) D.S. R a o und B.D. T i l l a k, Journal of
Scientific and Industrial Research 16B, 65 (1957).
- 45) D.S. R a o und B.D. T i l l a k, ibid. 17B, 260 (1958).
- 46) O. D a n n und M. K o k o r u d z,
Chem.Ber. 91, 181 (1958).
- 47) D.S. R a o und B.D. T i l l a k,
J. Sci. Ind. Res. 13B, 829 (1954);
ref. in C.A. 50, 9331 (1956).
- 48) F. W e y g a n d, H. W e b e r, E. M a e k a w a
und G. E b e r h a r d t, Chem.Ber. 89, 1994 (1956).
- 49) O. D a n n, M. K o k o r u d z und R. G r o p p
p e r, Chem.Ber. 87, 140 (1954).
- 50) A. K l a g e s und R. K e i l,
Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 1633 (1903).
- 51) V. V o s w i n k e l,
Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 3499 (1888).
- 52) Th. Z i n c k e und W. F r o h n e b e r g,
Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2721 (1909).
- 53) R. M o z i n g o, D.E. W o l f, S.A. H a r r i s
und K. F o l k e r s, J.Amer.chem.Soc.
65, 1015 (1943).
- 54) K. F r i e s und H. B e s t i a n,
Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 722 (1936).
- 55) K.v. A u w e r s und H. K o l l i g s,
Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 26 (1922).
- 56) A. K l a g e s und G. L i c k r o t h,
Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 1558 (1899).
- 57) G.O. S c h e n c k, Z.Elektrochem. 64, 1009 (1960).
- 58) Th. Z i n c k e und O. K r ü g e r,
Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 3468 (1912).

- 59) G. F i n z i, Gazz.chim.ital. 43 II, 648.
- 60) G. F i n z i, Gazz.chim.ital. 46 II, 196.
- 61) K.v. A u w e r s, Liebigs Ann.Chem. 419, 115 (1919).
- 62) M.J.S. D e w a r, V.P. K u b b a und
R. P e t t i t, J.chem.Soc. (London) 1955, 314.
- 63) S. G a b r i e l, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 137(1910).
-
-

Lebenslauf

Am 6. Oktober 1933 wurde ich, Peter Nickel, als zweites von fünf Kindern des Apothekers Joseph Nickel und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Boder, in Groß-Strehlitz O/S, geboren. In Oppeln O/S besuchte ich die Volksschule und ab Herbst 1944 das Humanistische Gymnasium. Infolge der Kriegereignisse mußte unsere Familie im Januar 1945 Oppeln verlassen. Über die Tschechoslowakei kamen wir nach Kriegsende nach Schwäbisch Gmünd. Hier trat ich im Dezember 1945 in die Parler-Oberschule ein, die ich bis zum Abitur im Frühjahr 1953 besuchte. Meine Lehrzeit als Apothekerpraktikant absolvierte ich von April bis September 1953 in der Katharinenhospital-Apotheke in Stuttgart und von Oktober 1953 bis März 1955 in der väterlichen Apotheke in Plüderhausen/Württ. Im März 1955 legte ich in Stuttgart das Pharmazeutische Vorexamen ab. Im Sommer-Semester 1955 begann ich in Mainz mit dem Studium der Pharmazie. Zum Sommer-Semester 1957 wechselte ich die Hochschule und kam nach Erlangen, wo ich im März 1958 das Pharmazeutische Staatsexamen ablegte. Seit Mai 1958 bin ich im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Herrn Prof. Dr. O. D a n n als Doktorand tätig. Im Winter-Semester 1960/61 begann ich mit dem Studium der Lebensmittelchemie. Seit Oktober 1960 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

ooOoo

Photodruck von  **Photo-Toni** ERLANGEN

Anton Meier & Co.

Erlangen - Hauptstraße 47 - Ruf 3144

